

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI UDINE

Corso di dottorato di ricerca in Economia, ecologia e tutela
dei sistemi agricoli e paesistico-ambientali
XXIV ciclo

**Trattamenti fisici per la gestione
dell'azoto contenuto negli effluenti da
digestione anaerobica di reflui zootecnici**

Dottorando:
Francesco Teri

Relatore:
Chiar.mo prof. Francesco da Borso

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

Se questo lavoro di tesi è giunto a compimento, certamente il merito va attribuito anche a molte persone che in vario modo hanno collaborato con me in tale lavoro e in tutto il percorso di dottorato. Vorrei quindi ringraziare collettivamente tutti coloro che hanno contribuito direttamente e indirettamente, trovandomi nell'impossibilità di nominare tutti; e vorrei esprimere esplicitamente la mia gratitudine alle persone con cui ho lavorato più a stretto contatto. Grazie al supervisore prof. Francesco da Borso, che mi ha guidato lungo questi tre anni di attività; al gruppo coinvolto nel lavoro di ricerca in cui questa tesi si inserisce: il responsabile scientifico prof. Roberto Chiumenti, Alessandro Chiumenti, Sonia Limina, Paolo Segantin, Barbara Piaia; a Marco Mezzadri, con cui ho svolto altri lavori di ricerca nell'ambito del dottorato; alle persone con cui ho condiviso la stanza del Dipartimento di Scienze agrarie e ambientali utilizzata come postazione di lavoro: Daniele Maroncelli, Emiliano Maroncelli, Daniele Dell'Antonia. A quest'ultimo e a Nicola Zucchiatti non posso tralasciare di fare un ringraziamento particolare per avermi messo a disposizione il computer su cui, tra l'altro, questa tesi è stata scritta.

SOMMARIO

1. INTRODUZIONE	5
1.1 Il ruolo dell'attività zootecnica nella generazione dell'inquinamento da azoto	5
1.2 Gli effetti dell'inquinamento da azoto	8
1.3 Le normative relative all'inquinamento da azoto di origine zootecnica	11
1.4 L'impatto delle normative sulle realtà zootecniche	14
1.5 La gestione dell'azoto di origine zootecnica	17
2. I TRATTAMENTI DEI REFLUI ZOOTECCNICI	21
2.1 Aspetti generali	21
2.2 Il ruolo della digestione anaerobica	24
2.3 La separazione solido-liquido	27
2.3.1 Aspetti generali	27
2.3.2 L'uso di additivi	31
2.3.3 Prestazioni e costi	34
2.3.4 I sistemi di separazione solido-liquido	36
2.3.4.1 <i>La sedimentazione</i>	36
2.3.4.2 <i>La flottazione</i>	38
2.3.4.3 <i>La vagliatura</i>	40
2.3.4.4 <i>Il separatore a cilindro rotante con rulli</i>	44
2.3.4.5 <i>Il separatore a compressione elicoidale</i>	46
2.3.4.6 <i>La centrifugazione</i>	50
2.3.4.7 <i>La nastropressatura</i>	53
2.3.4.8 <i>Altre tecniche di separazione solido-liquido</i>	55
2.4 La filtrazione con membrane	56
2.4.1 Aspetti generali	56
2.4.2 Problematiche applicative	57
2.4.3 Prestazioni e costi	61
2.4.4 I sistemi di filtrazione con membrane	62

2.4.4.1 <i>La microfiltrazione</i>	62
2.4.4.2 <i>L'ultrafiltrazione</i>	63
2.4.4.3 <i>La nanofiltrazione</i>	64
2.4.4.4 <i>L'osmosi inversa</i>	65
2.5 L'evaporazione	69
2.5.1 Aspetti generali	69
2.5.2 La concentrazione sottovuoto	71
2.6 Lo strippaggio	76
2.7 La precipitazione della struvite	78
2.8 Altri trattamenti fisici e chimici	80
2.9 I trattamenti microbiologici	81
2.10 La fitodepurazione	87
2.11 Il compostaggio	89
3. OBIETTIVI DELLA SPERIMENTAZIONE	92
4. MATERIALI E METODI	93
4.1 Gli impianti monitorati	93
4.1.1 I separatori solido-liquido	93
4.1.2 Gli impianti di trattamento con membrane	95
4.1.3 L'evaporatore sottovuoto	100
4.2 Metodologia dei rilievi	101
4.3 Le analisi chimiche	103
5. RISULTATI E DISCUSSIONE	107
5.1 La separazione solido-liquido	107
5.2 La filtrazione con membrane	112
5.3 La concentrazione sottovuoto	120
6. CONCLUSIONI	124
BIBLIOGRAFIA	126

1. INTRODUZIONE

1.1 Il ruolo dell'attività zootecnica nella generazione dell'inquinamento da azoto

L'azoto (N) è un elemento chimico indispensabile alla vita, entrando tra l'altro nella composizione di macromolecole su cui si basano i meccanismi biologici fondamentali, ossia proteine e acidi nucleici. È considerato il nutriente che maggiormente limita la produttività primaria in molti ecosistemi terrestri. Sulla Terra l'azoto è diffuso in modo ubiquitario, essendo presente come azoto molecolare gassoso (N_2) in atmosfera, della quale costituisce circa il 78% in volume e circa il 73% in massa, e disciolto negli oceani. La molecola di N_2 è però caratterizzata da grandi stabilità e inerzia chimica, e in quanto tale non è biodisponibile per la maggior parte degli organismi viventi; l'azoto assume una forma biologicamente attiva attraverso il processo di fissazione, che lo trasforma in specie ridotte (azoto ammoniacale e organico) assorbibili e utilizzabili dalle piante, le quali lo immettono nella catena trofica. Il processo di fissazione avviene in modo naturale, soprattutto attraverso la fissazione batterica (in qualche misura anche attraverso i fulmini e l'attività vulcanica), e per azione antropica. Quest'ultima si esplica attraverso varie forme, tra cui anche l'utilizzo di combustibili fossili, ma il contributo più importante è quello dato dalla produzione industriale di fertilizzanti azotati inorganici; si calcola che il 75% dell'apporto complessivo di azoto agli ecosistemi dovuto all'azione umana sia legato alla produzione agricola (Howarth, 2004), rendendola di fatto il maggior agente della trasformazione del ciclo dell'azoto avvenuta negli ultimi cinquant'anni. Tale trasformazione ha assunto dimensioni realmente imponenti, visto che all'inizio di questo millennio la fissazione antropica di azoto è stata quantificata in oltre 160 Teragrammi all'anno, valore che rappresenta il 30-45% della fissazione globale sulla Terra e il 60% della fissazione sulla terraferma; a livello appunto di terraferma la quantità di N fissata artificialmente ha raggiunto i valori della fissazione naturale verso la metà degli anni '70 del XX secolo, mentre si valuta un incremento della quantità di N negli oceani dovuto all'azione umana superiore al 30% (Howarth, 2004).

L'importanza dell'agricoltura in questo fenomeno risulta palese se si considera che, di questi 160 Tg, 30 derivano dalla fissazione batterica operata a livello delle colture agricole (principalmente leguminose, ma anche di altro tipo, ad esempio il riso) e 90 dai fertilizzanti inorganici. L'introduzione dei fertilizzanti azotati di sintesi ha avuto un ruolo fondamentale nella rivoluzione verde e, conseguentemente, nell'aumento della disponibilità di cibo e nella

riduzione della fame a livello globale, ma il loro uso massiccio ha creato gravi squilibri da un punto di vista ecologico.

La quantità di N presente nei raccolti è stata quantificata in 60 Tg all'anno (Smil, 2002); il resto dell'azoto immesso nei sistemi agricoli rappresenta di fatto un surplus, che finisce in ambiente subendo processi di vario tipo: lisciviazione in acque profonde, ruscellamento in acque superficiali, accumulo nel suolo, volatilizzazione come ammoniaca (NH_3) o come gas prodotti dalla nitrato-denitrificazione, principalmente N_2 . È stato stimato che dal 10 al 50% dell'azoto somministrato tramite fertilizzanti commerciali venga perso attraverso lisciviazione ed erosione, e con l'utilizzo di reflui zootecnici le perdite sono forse anche maggiori (Pimentel, 1997). Né le perdite di N nell'ambiente si limitano a ciò: dei 60 Tg nei raccolti vegetali, 16 sono rintracciabili in alimenti destinati all'uso umano e ben 33 in alimenti per il bestiame – il 20-25% dei fertilizzanti azotati minerali serve a produrre questi ultimi (Steinfeld *et al.*, 2007) –, mentre la quota rimanente viene conservata nelle sementi o persa durante le fasi di lavorazione, conservazione e distribuzione delle derrate alimentari e dei mangimi; infine, dei 33 Tg nell'alimentazione del bestiame, soltanto 5 sono di fatto presenti negli alimenti di origine animale consumati dall'uomo, mentre 28 finiscono negli scarti del metabolismo animale (feci, urine) o sono persi, ancora una volta, durante la lavorazione degli alimenti (Choi *et al.*, 2004). Da questa quota, che rappresenta il 25% dell'azoto fissato a scopi agricoli e il 20% di tutta la fissazione antropica, si origina un'ulteriore fonte di dispersione di N in ambiente. D'altra parte la quantità di N contenuta nei reflui di allevamento è, a livello globale, superiore a quella somministrata con i fertilizzanti industriali (Vitousek *et al.*, 1997). Oltre all'azoto fissato per azione umana, occorre considerare quello che la stessa azione umana mobilita a partire dalle riserve biologiche a lungo termine: tale mobilitazione, quantificata in 70 Tg all'anno (Vitousek *et al.*, 1997), avviene tramite la combustione di biomasse, la deforestazione e il cambiamento d'uso delle terre, il prosciugamento delle zone umide e la conseguente ossidazione dei loro suoli organici; considerando che nelle zone umide, così come a livello della vegetazione riparia dei corsi d'acqua, avvengono importanti processi di denitrificazione, la distruzione di questi ecosistemi rimuove un agente di riduzione del surplus azotato.

Da questo complesso di dati emerge con chiarezza il ruolo giocato nell'inquinamento da eccesso di azoto dall'agricoltura in generale, la quale secondo stime dell'Agenzia Europea per l'Ambiente (EEA) incide per il 60% circa sulla presenza di N in acque superficiali in Italia, valore paragonabile a quelli degli altri Paesi ad agricoltura intensiva (Provolo *et al.*, 2008), e dall'attività zootecnica in particolar modo. Del resto la produzione animale è in costante

crescita a livello globale e ulteriori aumenti sono attesi per il futuro, in particolare in aree come l'Asia e il Sudamerica, a fronte della crescente domanda di prodotti animali nei Paesi in via di sviluppo; in particolare, la produzione di carne è quasi raddoppiata nel mondo tra il 1980 e il 2004 (FAO, 2005). Ciò pone complessi problemi ambientali, in quanto la zootecnia presenta tutta una serie di impatti ambientali, non certo limitati all'inquinamento da azoto: per menzionare solo le emissioni di gas nocivi all'ambiente, quelle di metano (CH₄), uno dei principali gas coinvolti nell'effetto serra (con un Global Warming Potential, GWP, di 21 volte superiore all'anidride carbonica, CO₂), dovute agli allevamenti (attività metabolica dei ruminanti, emissioni dagli stoccaggi dei reflui), sono state stimate incidere per il 15% dell'emissione totale di CH₄ legata all'attività antropica; il 17% del protossido di azoto (N₂O) emesso in atmosfera dall'attività umana (equivalente al 7% dell'emissione complessiva da tutte le fonti) e il 44% dell'ammoniaca emessa dall'attività umana risulterebbero di origine zootecnica, a causa delle emissioni dai reflui (FAO, 2005).

Le problematiche che l'attività zootecnica crea a livello di surplus azotato sono legate fondamentalmente alla profonda trasformazione attraversata dalla zootecnia a partire dalla metà del XX secolo: la specializzazione produttiva, dovuta a ragioni economiche, fa sì che i tradizionali sistemi agricoli misti siano soppiantati da sistemi intensivi di tipo industriale, in cui l'allevamento non risulta più integrato nell'attività agricola, ma tende a segregarsi in strutture ad alta concentrazione di animali con ridotta connessione con le colture. Questo tipo di strutture, pur riuscendo a raggiungere livelli di maggiore efficienza nell'uso delle risorse, crea maggiori problemi di inquinamento. Negli allevamenti intensivi il ciclo breve dell'azoto, in cui i mangimi prodotti dalle colture aziendali alimentano il bestiame, e i reflui di quest'ultimo fertilizzano le colture stesse, viene a rompersi: gli alimenti vengono acquistati in grande quantità dall'esterno sotto forma di mangimi industriali, e allo stesso modo i fertilizzanti vengono comprati dall'industria produttrice. Il consumo di questi fattori della produzione tende ad aumentare con l'intensivizzazione, anche a causa dell'elevato costo di altri fattori quali terra e lavoro. Questo massiccio apporto di azoto viene compensato solo parzialmente dalla vendita all'esterno dei prodotti animali, e la produzione di reflui non può essere completamente riciclata sulle colture, essendo in quantità del tutto eccessive rispetto alla loro consistenza e ai loro fabbisogni.

Le industrie zootecniche vengono quindi a configurarsi come sorgenti di inquinamento di tipo puntiforme, diversamente dalla maggior parte delle attività agricole, che rappresentano piuttosto fonti di inquinamento diffuso, e accomunandosi in tal senso ai reflui civili, rispetto ai quali i reflui zootecnici sono peraltro caratterizzati da maggiori concentrazioni di nutrienti.

Il surplus azotato inoltre tende ad accumularsi in alcune aree particolarmente vocate alla produzione zootecnica, dove la specializzazione tende a concentrare gli allevamenti; in tali aree la superficie agricola a disposizione non può riuscire ad assorbire le quantità di refluo prodotte. Queste aree ad alta intensità zootecnica sono ormai una realtà consolidata in varie parti del mondo, dagli Stati Uniti al Sudest asiatico all'Europa, dove ad esempio la produzione suinicola presenta zone ad altissima concentrazione quali la Bretagna in Francia, le Fiandre in Belgio, i Paesi Bassi, la Danimarca.

La forma stessa degli effluenti nella zootecnia moderna risulta problematica, in quanto la produzione di liquami anziché letami ha un impatto ambientale nettamente superiore; il liquame risulta di più difficile gestione, e ad esempio il liquame suino, caratterizzato da elevati volumi prodotti, forte diluizione, alta capacità inquinante, risulta essere uno dei reflui zootecnici maggiormente complicati da gestire (Bonmatí & Flotats, 2003). La diluizione dei nutrienti, tipica di tutti i liquami, ne limita le possibilità di trasporto in aree a ridotta densità zootecnica, in quanto per trasportare limitati quantitativi di nutrienti bisognerebbe contemporaneamente spostare ingenti quantità d'acqua.

1.2 Gli effetti dell'inquinamento da azoto

A questo punto è importante chiarire quali siano, di fatto, gli impatti negativi dell'azoto sull'ambiente, che rendono così indesiderabile il suo eccesso. Trattandosi di un nutriente limitante, un suo arricchimento negli ecosistemi dovrebbe esaltarne la produttività, e in effetti questo si verifica, con conseguente incremento dell'assorbimento e immagazzinamento di carbonio (effetto utile dal punto di vista ambientale), ma il potenziale degli ecosistemi di incorporare l'azoto immesso attraverso la produzione di materia organica non è illimitato, subentrando oltre certi livelli una condizione di saturazione (Vitousek *et al.*, 1997). Va inoltre considerato che l'arricchimento in N può favorire specie nitrofile a scapito di altre, riducendo la biodiversità. È stato anche teorizzato che la fertilizzazione azotata possa incrementare il rischio di sviluppare risposte allergiche negli esseri umani, attraverso l'aumento della produttività vegetale, e la diffusione di malattie veicolate dagli insetti come la malaria (Howarth, 2004).

L'azoto come inquinante ha un comportamento multiforme; un singolo atomo, assumendo differenti forme chimiche, può originare un inquinamento a cascata attraverso vari comparti ambientali. Si tratta del resto di un elemento molto mobile in atmosfera e nel suolo, molto più del fosforo, altro nutriente il cui eccesso provoca consistenti danni ambientali. Ciò comporta anche il fatto che il controllo dell'inquinamento da N risulti in più rapide risposte ambientali

rispetto al controllo del P, che non ha una fase gassosa ed è largamente riciclato negli ecosistemi.

A livello di atmosfera i composti gassosi azotati responsabili di danni ambientali si identificano con gli ossidi di azoto (NO_x : NO e NO_2), il protossido di azoto e l'ammoniaca. I primi, legati alle piogge acide e allo smog fotochimico con produzione di ozono (O_3) a livello della troposfera, trasportabili per centinaia di chilometri, vengono formati durante la combustione di sostanza organica, ma NO può generarsi anche da processi microbici che avvengono nei reflui zootecnici. N_2O , che si sviluppa da processi anaerobici a carico dei reflui, oltre a distruggere l'ozono della stratosfera, è un potentissimo gas a effetto serra, con un GWP 296 volte superiore alla CO_2 , e riesce a muoversi in atmosfera su grandi distanze. NH_3 , sviluppato dalla mineralizzazione della sostanza organica contenuta nei reflui, è coinvolto nelle piogge acide e nella formazione di aerosol dannosi alla salute umana.

A livello del suolo i composti azotati che arrivano dall'atmosfera con l'acqua meteorica acidificata o sotto altre forme di deposizione umida o secca si sommano a quelli direttamente immessi con i fertilizzanti, determinando un eccesso di forme azotate quali lo ione ammonio (NH_4^+) e lo ione nitrato (NO_3^-), che hanno sali molto solubili e sono poco trattenute dalla matrice del terreno, risultando quindi estremamente mobili; entrambe le forme sono coinvolte in fenomeni di acidificazione dei suoli e delle acque, con complesse conseguenze ecosistemiche. L'azoto ammoniacale causa acidificazione indirettamente, dal momento che il suo assorbimento biologico e la nitrificazione a cui dà luogo rilasciano idrogenioni (H^+) nell'ambiente; l'azoto nitrico, prodotto tra l'altro dalla rapida ossidazione microbica a cui va incontro l'azoto ammoniacale, percola velocemente nel suolo trascinando via cationi quali il calcio (Ca^{2+}) e provocando acidificazione, mentre la lisciviazione del Ca incrementa la mobilità dell'alluminio inorganico tossico (Vitousek *et al.*, 1997).

A livello delle acque, sia superficiali che sotterranee, si possono quindi riscontrare concentrazioni eccessive di NO_3^- , fonte di ulteriori alterazioni ambientali. Si valuta che l'attività umana abbia raddoppiato la quantità di N in circolazione nei corsi d'acqua (Galloway *et al.*, 2003). L'incremento della presenza di N nelle acque sotterranee è probabilmente molto minore quantitativamente rispetto all'incremento nelle acque superficiali (Howarth *et al.*, 1996), ma il lungo tempo di residenza delle acque negli acquiferi sotterranei rende il loro deterioramento qualitativo di lungo termine (Vitousek *et al.*, 1997).

Le alte concentrazioni di N, unitamente all'eccesso di P, nei fiumi, nei laghi, nelle zone costiere di mari e oceani provocano il fenomeno dell'eutrofizzazione; l'ormai consolidata onnipresenza del P negli estuari e nelle acque costiere rende di fatto l'azoto il nutriente

limitante durante gran parte della stagione di crescita (Randall, 2004). L'eutrofizzazione provoca una crescita smodata di biomassa algale, che da un lato può associarsi a fioriture algali tossiche, dall'altro, al momento della morte in massa delle alghe e del loro accumulo nei sedimenti, determina un'elevata domanda di ossigeno per la loro degradazione, con conseguenti situazioni di ipossia o anossia nella massa acquea; le condizioni di anaerobiosi causano rilascio del P legato al ferro con suo continuo riciclaggio nel sistema (Randall, 2004). Si ha evidenza di un incremento delle condizioni di anossia a partire dagli anni '50 o '60 del secolo scorso in varie zone marine del pianeta, tra cui il Mar Baltico, il Mar Nero, Chesapeake Bay nel Nordamerica; gli eventi di ipossia sono aumentati in aree quali Long Island Sound, Mare del Nord, Kattegat (Vitousek *et al.*, 1997). Inoltre, in periodi di siccità, le massicce fioriture algali possono causare un innalzamento del pH nelle acque degli estuari tale da solubilizzare il P legato all'alluminio (Randall, 2004). L'eutrofizzazione ha pesanti effetti ambientali, comportando perdita di diversità sia tra gli organismi planctonici sia nelle comunità bentoniche (Howarth, 1991) e degradazione di habitat quali le praterie sottomarine. Attraverso il declino delle popolazioni di pesci di valore commerciale, l'impossibilità di utilizzare le acque degradate per la balneazione, la navigazione sportiva e altri usi di tipo ricreativo, si hanno conseguenze anche di tipo economico e sociale.

Un'altra conseguenza dell'elevata concentrazione di N nelle acque, pur non avendo un impatto complessivo sugli ecosistemi paragonabile a quello di altri effetti della sovrabbondanza di azoto, desta molta attenzione e ha portato all'emanazione di normative di controllo stringenti, in quanto direttamente correlata con la salute umana: si tratta della tossicità da nitrati. Questo è un argomento in verità piuttosto controverso. Un effetto appurato con evidenza è la metaemoglobinemia nei bambini di età inferiore ai 6 mesi, in cui il pH dello stomaco superiore a 4 determina la trasformazione del nitrato in nitrito (NO_2^-), composto di tossicità nota, che a sua volta converte l'emoglobina in metaemoglobina, inefficace nel trasportare ossigeno; nei bambini piccoli le cellule del sangue impiegano più tempo per tornare alla normalità rispetto agli adulti, e la mancanza di ossigeno, evidenziata da una colorazione bluastra della pelle, può risultare letale (Lee, 1970). Negli adulti la bassa acidità dello stomaco o la deficienza dell'enzima metaemoglobina reductasi possono aumentare la sensibilità alla malattia. I limiti di potabilità vengono comunque stabiliti in base ai livelli di nitrato pericolosi per i neonati; la concentrazione massima ammessa varia dai 10 mg/L negli Stati Uniti ai 50 mg/L nell'Unione Europea.

Riguardo ad altri possibili effetti, alcuni studi hanno evidenziato rischi di aborto o malformazioni del feto se la madre consuma acqua con alti livelli di nitrati (Washington State

Department of Health, 2007); non è stata rilevata associazione tra l'aumento della concentrazione di NO_3^- e l'aumentata incidenza di vari tipi di tumore (linfoma non Hodgkin, leucemia, melanoma, cancro del colon, del seno, del polmone, del pancreas, del rene), associazione invece riscontrata per il cancro della vescica e delle ovaie (Weyer *et al.*, 2001). In mancanza di prove evidenti di tossicità diretta (Ward *et al.*, 2005), occorre comunque tenere presente che i nitrati potrebbero forse avere effetti dannosi se in sinergia con altre sostanze, per esempio pesticidi (L'Haridon *et al.*, 1993).

Infine occorre ricordare che, al di là della grande attenzione posta negli ultimi anni sui problemi causati dall'eccesso di azoto, anche altri nutrienti presenti nei reflui zootecnici possono avere effetti ambientali deleteri, e che un rapporto tra i vari nutrienti squilibrato rispetto al fabbisogno delle colture causa la dispersione in ambiente di quelli sottoutilizzati. Il contenuto di fosforo, elemento già ricordato come agente di eutrofizzazione, viene considerato come fattore fondamentale per determinare la quantità di reflui applicabile sui terreni senza conseguenze negative, e tale concetto è stato accolto per esempio nella legislazione svedese. Poco interesse è stato finora rivolto verso il potassio, la cui applicazione non è vincolata a normative restrittive, ma il cui eccesso nei foraggi è stato correlato con squilibri minerali, immunodepressione e problemi riproduttivi negli erbivori (Masse *et al.*, 2007). Oltre a questi elementi fondamentali della fertilità, non si possono dimenticare le problematiche legate ai vari altri nutrienti, anche oligoelementi, in special modo ai metalli pesanti.

1.3 Le normative relative all'inquinamento da azoto di origine zootecnica

A livello istituzionale l'agricoltura europea cominciò a essere messa sotto osservazione negli anni '80 per i suoi effetti negativi sull'ambiente e sulla salute umana; ciò rappresentava una svolta, in quanto dalla nascita della Comunità Economica Europea attraverso i decenni precedenti le politiche europee dei prezzi avevano piuttosto favorito l'intensificazione produttiva, situata alla radice proprio dei fenomeni di degrado ambientale. Tra le altre cose, l'aumento della concentrazione di nitrati nelle acque di 1 mg/L all'anno destò preoccupazione, portando a stabilire un valore guida di 25 mg/L e un valore soglia di 50.

In tale contesto nel 1991 fu emanata la direttiva conosciuta come Direttiva nitrati (Dir. 91/676/CEE), volta a proteggere le acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole, che in questo ambito rappresenta ancora oggi il riferimento normativo fondamentale nella legislazione europea e italiana. La direttiva imponeva agli Stati membri

una serie di impegni, fissandone precise scadenze temporali. Entro 2 anni dall'emanazione avrebbero dovuto essere individuate in ogni Stato le zone vulnerabili ai nitrati (ZVN), ossia le zone che scaricano le acque in corpi idrici superficiali o profondi inquinati o suscettibili di essere inquinati da nitrati di origine agricola, oppure in corpi idrici superficiali e costieri eutrofici o suscettibili di diventarlo; in queste zone la dose massima di azoto di origine zootecnica distribuibile sui terreni agricoli veniva fissata a 170 kg per ettaro all'anno, mentre nelle altre zone, denominate ordinarie, la dose massima è di 340; venivano inoltre date indicazioni sul modo di determinare il livello di inquinamento effettivo o potenziale delle acque superficiali e profonde. Entro 2 anni avrebbero dovuto essere stesi i Codici di Buona Pratica Agricola, i cui contenuti venivano definiti nell'allegato II. Entro 2 anni dalla prima individuazione delle aree vulnerabili avrebbero dovuto essere emanati i Programmi di Azione da attuare (entro 4 anni) in tali aree; l'allegato III ne specificava i contenuti. Infine avrebbero dovuto essere elaborati dei programmi di controllo per verificare gli effetti conseguiti dai Programmi di Azione.

L'applicazione della Direttiva nitrati in Italia ha conosciuto una lunga vicenda di procrastinazione e di inadempienze. Alcune Regioni, in anticipo sul recepimento nazionale, emanarono propri provvedimenti, ma le zone vulnerabili individuate avevano estensione limitata e i valori di escrezione di N stimati per il bestiame, necessari al conteggio delle dosi distribuite, erano piuttosto bassi; tra i provvedimenti locali si può ricordare il piano di intervento per contenere l'eutrofizzazione delle acque interne e dell'Adriatico, ad opera dell'Autorità di Bacino del Po, una delle aree italiane maggiormente compromesse dal punto di vista dell'inquinamento da azoto. Soltanto nel 1999 fu promulgato il Codice di Buona Pratica Agricola (con D.M. 19/04/1999), e fu recepita la direttiva con il D.Lgs. 11/05/99, n. 152 ("Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della Direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della Direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole"), poi corretto e integrato dal D.Lgs. 18/08/2000, n. 258. Veniva demandata alle Regioni, in accordo con le Autorità di Bacino, la verifica della vulnerabilità delle diverse zone, attraverso il monitoraggio dei corpi idrici sotterranei e superficiali, lo studio delle caratteristiche dei suoli e della loro capacità intrinseca di protezione degli acquiferi, l'analisi delle zone a elevato carico zootecnico; mentre a una concertazione interministeriale, d'intesa con la Conferenza Stato – Regioni, veniva affidato il compito di predisporre criteri e norme tecniche generali per l'elaborazione dei Programmi di Azione.

La questione si trascinò per diversi altri anni, con pressioni da parte dell'Unione Europea affinché venissero colmate le lacune della disciplina nazionale (nel 2004 Raccomandazione all'Italia di ampliare le ZVN, nel 2006 costituzione in mora dell'Italia per ridotta presenza di ZVN e inadeguatezza dei programmi di contenimento dell'azoto). Criteri e norme tecniche per la predisposizione dei Programmi di azione, e per la relativa disciplina della fertilizzazione azotata, arrivarono soltanto nel 2006, con il D.M. 07/04/2006, n. 209 ("Criteri e norme tecniche generali per la disciplina regionale dell'utilizzazione agronomica degli effluenti di allevamento, di cui all'articolo 38 del decreto legislativo 11/05/1999, n. 152"), poi abrogato dal D.Lgs. 152/2006, che comunque ne confermò i dettami riguardo ai nitrati di origine agricola. Le Regioni in pochi mesi elaborarono le proprie normative, basandosi sui punti fermi fissati, che rimangono alla base dell'attuale disciplina. Alle dosi massime di N ammesse si aggiunge una serie di altri vincoli per lo spandimento dei reflui di allevamento, riguardanti: fasce di rispetto (5-10 m dai corsi d'acqua non arginati), pendenza massima del terreno (per i letami, nessun limite per le zone ordinarie e limite da stabilire a livello regionale per le ZVN; per i liquami, 10% incrementabile a livello regionale per le zone ordinarie e 10% incrementabile non oltre il 20% per le ZVN), periodi dell'anno (divieto di spandimento in autunno-inverno, di norma dal primo novembre a fine febbraio). Viene sancita la necessità di usufruire di volumi di stoccaggio sufficienti a contenere i reflui della stagione di divieto di distribuzione. Vengono inoltre fissati nuovi valori di N al campo proveniente dalle diverse specie allevate, definiti dal progetto interregionale "Bilancio dell'azoto negli allevamenti" (l. 23/12/1999, n. 499), giacché quelli utilizzati precedentemente a livello regionale non corrispondevano a quelli degli altri Paesi dell'Unione Europea, considerando valori di escrezione bassi e perdite per volatilizzazione elevate; i nuovi valori prevedono solo una detrazione del 28% dell'azoto escreto, come frazione volatile persa durante le prime fasi di gestione degli effluenti, e non tengono conto della diversa efficienza di utilizzazione dell'azoto da parte delle colture nelle diverse fasi stagionali (Tabella 1).

CATEGORIA ZOOTECNICA	N AL CAMPO	CARICO ANIMALE SOSTENIBILE IN ZVN
	kg·t peso vivo ⁻¹ ·anno ⁻¹	capi·ha ⁻¹
Bovine da latte (600 kg)	138	1,2
Rimonta bovine da latte (300 kg)	120	1,4
Bovini all'ingrasso (400 kg)	84	2,0
Suini all'ingrasso	110	17,3
Galline ovaiole	230	370
Polli da carne	250	680

Tabella 1 – Valori di azoto al campo in base al D.M. 07/04/2006, n. 209

Viene comunque data la possibilità di calcolare valori diversi, utilizzando metodi rigorosi, nel caso in cui si applichino tecniche mirate alla riduzione dell'azoto contenuto nei reflui; si prevede del resto che, in contesti territoriali vulnerabili, le Regioni rendano obbligatorie, laddove tecnicamente possibile, modalità di gestione con tale finalità, indirizzando le Regioni stesse verso soluzioni gestionali di tipo consortile. L'utilizzazione agronomica dei reflui di allevamento viene poi soggetta ad alcuni adempimenti burocratici: per le aziende soggette alla normativa IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) è necessario chiedere un'autorizzazione alla gestione agronomica; per le altre è sufficiente una comunicazione all'autorità (ne sono esonerate le aziende molto piccole, ad esempio con meno di 90 suini o meno di 12 vacche in produzione), integrata da una documentazione che, se l'azienda ricade in ZVN, consiste nel Piano di Utilizzazione Agronomica (PUA), ossia un piano di concimazione di dettaglio basato sul bilancio dell'azoto, con indicazioni sul tipo di fertilizzanti o ammendanti impiegati, loro quantità, tempi e modalità di somministrazione; anche per la presentazione del PUA è previsto l'esonero per le piccole aziende, in questo caso quelle con meno di 36 vacche, di 270 suini, di 6500 ovaiole, di 12000 polli da carne.

1.4 L'impatto delle normative sulle realtà zootecniche

Tutta questa serie di limitazioni ha creato una situazione di forte disagio nel mondo zootecnico italiano, caratterizzato da specializzazione produttiva con forte concentrazione degli allevamenti in alcune aree; particolarmente problematica appare la situazione della pianura Padana: si consideri che all'epoca dell'emanazione della Direttiva nitrati Lombardia, Veneto, Piemonte ed Emilia-Romagna possedevano il 64% del patrimonio bovino nazionale, il 65% dei suini, il 70% degli avicoli, avendo a disposizione il 31% della Superficie Agricola

Utilizzata (SAU). Dai calcoli che rapportano nei diversi comuni la quantità di N di origine zootecnica prodotta alla SAU disponibile emergono situazioni di forte squilibrio, con molte realtà dove si superano ampiamente i valori massimi consentiti, raggiungendo ad esempio i 359 kg di N per ettaro per anno in provincia di Brescia, senza considerare che dalla SAU si dovrebbero sottrarre tare e fasce di rispetto in corrispondenza di corsi d'acqua, strade, pozzi, ecc. (Chiumenti, 2008). A livello di singole aziende zootecniche si ha la necessità di reperire terreni per lo spandimento dei reflui all'esterno dell'azienda, ma ciò è ostacolato da vari fattori: gli alti costi di trasporto del liquame, i vincoli gravanti sulle aziende che ricevono i reflui a causa dei PUA, i costi della concessione allo spandimento, che hanno in alcuni casi valori prossimi a quelli dell'affitto (Chiumenti & Chiumenti, 2008). Una gestione territoriale degli spandimenti potrebbe migliorare la situazione, ma al momento è lungi dall'essere attuata.

In definitiva risulta difficile agire sul denominatore del rapporto N/SAU incrementando i terreni a disposizione, a meno di trattare i liquami in modo da renderli facilmente trasportabili a distanza e commercializzabili; c'è eventualmente la possibilità di ridurre il numeratore, ossia la quantità di N prodotto. La strada più ovvia per farlo è la riduzione del numero dei capi allevati, che però comporterebbe un sottoutilizzo delle strutture e un aumento dei costi fissi per unità di prodotto, con il rischio di chiusura per molte attività; in alternativa occorre introdurre migliorie tecniche che riducano la quantità di azoto prodotto a parità di consistenza del bestiame. In ogni caso l'implementazione della Direttiva nitrati comporta costi non indifferenti per le aziende: è stato calcolato che per un'azienda suinicola che si ritrova all'interno di una ZVN il costo di produzione della carne aumenta del 9,8-11,7% (Corradini, 2007); l'adeguamento alla normativa, sempre nel settore suino, è stato stimato determinare un incremento del costo di produzione unitario per kilogrammo di carne dell'8,29%, e un incremento del costo di produzione a livello dell'intero settore del 2,5% in Italia, contro lo 0,55% nell'Unione Europea nel suo complesso (De Roest, 2008).

La situazione italiana appare particolarmente critica all'interno del quadro europeo anche perché è mancato un percorso di pronto recepimento della Direttiva, con azioni graduali e condivise dai produttori, come è invece accaduto in altri Paesi, quali Belgio, Paesi Bassi, Germania. In ogni caso la Direttiva grava economicamente sull'intera zootecnia europea, con il rischio di renderla meno competitiva sul mercato internazionale. Occorre però considerare anche l'impatto di norme analoghe in altri Stati del mondo. Negli Stati Uniti il Clean Water Act presenta notevoli similitudini con la Direttiva Nitrati; prevede norme specifiche per le Concentrated Animal Feeding Operation (CAFO), strutture con più di 1000 unità animali

(700 vacche da latte, 1000 vacche da carne, 2500 suini, 100000 polli), soggette a un permesso di spandimento che prevede un Piano completo di gestione delle sostanze minerali; si stima che la sua implementazione possa comportare, sempre in riferimento alla suinicoltura, un aumento del 3,54% dei costi di produzione totali, e un aumento dei costi a livello di settore dell'1,08% (De Roest, 2008).

Accanto alle inevitabili problematiche economiche, non si possono ignorare i risultati conseguiti dalla Direttiva nitrati a livello ambientale: i PUA e i bilanci di concimazione hanno permesso di migliorare le tecniche di fertilizzazione e di ridurre la somministrazione di fertilizzanti azotati di sintesi, con un calo dell'azoto distribuito in Europa del 2% all'anno tra 1999 e 2003 secondo le stime della Commissione Europea.

Un parziale alleviamento della situazione di difficoltà in cui versano gli allevamenti della pianura Padana potrà forse venire dal recentissimo (ottobre 2011) accoglimento da parte dell'UE della richiesta di deroga presentata da 5 Regioni italiane (Piemonte, Lombardia, Veneto, Emilia-Romagna, Friuli-Venezia Giulia), in cui è stato classificato come vulnerabile dal 50 al 60% delle aree pianeggianti. L'istituto della deroga, previsto dall'allegato III, paragrafo 2, della Direttiva nitrati, permette ad alcune aziende in ZVN, in possesso di stringenti requisiti, di spandere in campo quantitativi di N superiori a 170 kg/ha annuali, fino a valori massimi specificati dalla deroga (nel caso italiano 250 kg). Deroche sono già state concesse in passato, a partire dal 2005, anche a Danimarca, Paesi Bassi, Germania, Austria, Irlanda, Regno Unito, e (separatamente) alle regioni belghe di Vallonia e Fiandre. La concessione della deroga è subordinata a varie condizioni, che devono verificarsi nell'area che la richiede. La qualità delle acque sotterranee deve essere stazionaria, se non in miglioramento: nell'Italia del Nord il limite di potabilità per i nitrati risulta superato nell'11% dei siti di controllo delle acque sotterranee, mentre circa il 65% presenta una situazione reputata buona (meno di 25 mg/L); in acque superficiali non si sono riscontrati superamenti del limite di potabilità, e nell'80% dei siti di controllo si hanno meno di 25 mg/L (Mantovi, 2010). Occorre inoltre dimostrare una tendenza alla diminuzione dei capi allevati e un calo nell'uso dei fertilizzanti commerciali, nonché il possesso di caratteristiche pedoclimatiche e colturali favorevoli alla minimizzazione delle perdite di azoto per lisciviazione (come stagioni di crescita prolungate, colture a elevato assorbimento di N, elevate precipitazioni nette, terreni con capacità eccezionalmente alte di denitrificazione). Le aziende che aderiscono al regime di deroga sono vincolate a una serie di impegni piuttosto gravosi relativi al mantenimento di assetti colturali ben precisi, alla gestione corretta delle lavorazioni, alle tecniche di applicazione dei liquami in campo, a costanti monitoraggio e analisi del tenore di N e P dei

reflui, all'esportazione al di fuori delle ZVN di parte di questi nutrienti. Questi rigidi vincoli rischiano di fatto di dissuadere molte aziende dall'adesione alla deroga.

Un altro intervento studiato per aiutare le aziende zootecniche è rappresentato dalla concessione di finanziamenti volti all'adeguamento tecnico necessario per migliorare la gestione dei reflui: è in definizione un Piano strategico nazionale sui nitrati, e lo stesso Piano strategico nazionale per lo sviluppo rurale potrebbe sostenere alcuni interventi migliorativi.

In definitiva, sia l'adesione alla deroga che al regime di finanziamenti tenderebbe alla fine a stimolare ciò che ormai appare come inderogabile: un processo di evoluzione tecnica dell'attività zootecnica italiana (ma questo vale anche al di fuori dell'Italia), allo scopo di limitarne l'inquinamento da N, adesso che le normative non permettono più una gestione dei reflui disinvoltata come in passato.

1.5 La gestione dell'azoto di origine zootecnica

La riduzione del surplus azotato disperso nell'ambiente dall'attività zootecnica è un'operazione complessa, che richiederebbe anzitutto un ripensamento socio-economico a livello globale, e una modifica negli stili di vita: è chiaro che invertire l'attuale tendenza globale all'aumento del consumo di carne e prodotti animali ridurrebbe le dimensioni del problema, se si tiene a mente l'enorme dispersione di N (oltre che di nutrienti in generale e di energia) che avviene attraverso la catena alimentare che dalle colture attraverso il bestiame porta agli esseri umani. Al di là di questo, a livello di singola azienda agricola, o di comprensorio, è possibile adottare un complesso di misure efficaci, le quali in certi casi aumentano i costi di produzione, ma non necessariamente, anzi forme oculate di gestione possono risolversi invece in un risparmio per l'azienda. Fondamentale risulta adottare un approccio olistico al problema, tenendo conto del bilancio complessivo dell'azoto a livello aziendale e della possibilità di intervenire a vari livelli del processo produttivo. Numerosi studi stanno portando avanti questo approccio, attraverso il calcolo dei bilanci dell'azoto, la modellizzazione dei suoi flussi, la gestione di aziende sperimentali orientate alla riduzione del surplus.

Il primo anello della catena è costituito dall'alimentazione animale. L'efficienza d'uso di N da parte degli animali è limitata, visto che solo una percentuale dal 5 al 45% dell'azoto contenuto nelle proteine vegetali viene incorporata nelle proteine animali (Oenema *et al.*, 2001), mentre il resto viene escreto nelle urine e nelle feci (Tabella 2).

TIPO DI ANIMALI	CATEGORIA ZOOTECNICA	ESCREZIONE ANNUALE N
		% su peso vivo
Suini	Pre-svezzamento	22
Suini	Accrescimento	15
Suini	Finissaggio	15
Suini	Scrofe con nidiata	17
Suini	Scrofe in gestazione	7
Suini	Scrofette da rimonta	9
Suini	Verri	6
Avicoli	Ovaiole	30
Avicoli	Pollastre	23
Avicoli	Polli da carne	40
Bovini da carne	Ingrasso	11
Bovini da carne	Vitelli	11
Bovini da carne	Vacche	12
Bovini da latte	Vacche (20 kg latte/d)	18
Bovini da latte	Vacche (33 kg latte/d)	22
Bovini da latte	Vacche (45 kg latte/d)	27
Bovini da latte	Vacche in asciutta	11
Bovini da latte	Vitelli e giovenche	11

Tabella 2 – Azoto escreto da diverse categorie di animali allevati (da Koelsch & Shapiro, 1998)

Molto spesso l'efficienza d'uso dell'azoto negli animali allevati non è ottimale ed è possibile incrementarla, seppur rimanendo al di sotto di un limite massimo (raggiungibile a livello puramente teorico) del 50% circa, agendo in due direzioni: riduzione del tenore proteico nella dieta, migliorando la corrispondenza tra la qualità proteica somministrata e quella richiesta, e incremento della produttività animale (Rotz, 2004). Questa seconda azione, attuabile a vari livelli (genetico, alimentare, sanitario, gestionale), comporta una diminuzione della quantità di proteina di mantenimento richiesta per unità di prodotto. La prima azione mira a somministrare agli animali la cosiddetta proteina ideale, attraverso sostituzione di certi alimenti con altri, integrazione della dieta con amminoacidi sintetici, utilizzo di proteine protette dalla degradazione ruminale, e ad adeguare il tenore proteico alla fase di crescita attraverso diete differenziate; in questo contesto assume sempre maggiore importanza il ruolo dell'agricoltura di precisione, in cui l'assunzione di alimento è costantemente misurata e

controllata. La riduzione dell'1% del tenore proteico della razione può ridurre del 10% l'azoto escreto, permettendo riduzioni complessive fino al 20% (Provolo *et al.*, 2008).

A valle dell'alimentazione è importante attuare una corretta gestione dei reflui. Questa da una parte mira alla riduzione dei volumi di refluo da gestire, riduzione che permette una gestione più facile ed economica, oltre che una migliore efficienza di separazione solido-liquido quando questa sia prevista (Provolo *et al.*, 2008); fondamentale è in tal senso diminuire la diluizione con acqua, diluizione che può essere dovuta all'acqua di abbeverata (è quindi importante non farne spreco), all'acqua di pulizia (utile l'adozione di sistemi di stabulazione che ne minimizzano l'uso, importante recuperarla separatamente ed eventualmente riutilizzarla), ai reflui delle sale di mungitura (anch'essi andrebbero trattati a parte), all'acqua piovana (sarebbe opportuno coprire vasche e platee di stoccaggio); la riduzione del consumo di acqua ha peraltro evidenti vantaggi economici. Dall'altra parte si mira alla conservazione dell'azoto nei reflui fino al loro utilizzo agronomico, adottando tutti i possibili accorgimenti tecnici che limitano la volatilizzazione di N, che avviene soprattutto sotto forma di NH_3 , durante l'accumulo, la rimozione, la movimentazione, lo stoccaggio. Tra i vari accorgimenti, un ruolo potrebbe essere giocato dalla raccolta separata di feci e urine, avviabili a eventuali trattamenti successivi separati; la separazione dell'urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, contenuta nelle urine dall'enzima ureasi presente nelle feci, enzima che degrada rapidamente l'urea, ostacola la produzione e la conseguente volatilizzazione di NH_3 ; si tratta però di un sistema non molto diffuso in quanto, se in certi allevamenti (vacche da latte a stabulazione fissa) è applicabile agevolmente, in molti altri richiede specifiche attrezzature, come un nastro situato sotto il pavimento grigliato negli allevamenti suini.

È poi fondamentale una corretta applicazione agronomica: l'azoto che viene mantenuto nei reflui può dar luogo a perdite per volatilizzazione, lisciviazione, ruscellamento, se applicato con modalità, tempi e dosi non adeguati; un'applicazione corretta permette di valorizzare i vari benefici che i reflui possono apportare ai suoli agricoli, ossia aggiunta di nutrienti, ripristino della sostanza organica, miglioramento della struttura, aumento della Capacità di Scambio Cationico (CSC), incremento dell'attività biologica, minimizzando la perdita di valore fertilizzante e le ripercussioni ambientali. L'applicazione autunnale, specialmente su suolo non coltivato, causa perdite massicce per lisciviazione (Di & Cameron, 2002), mentre spandere in primavera può migliorare l'efficienza dell'azoto ammoniacale di 4-5 volte (Thörneby *et al.*, 1999). Essendo l'azoto dei liquami a rapido rilascio, è buona pratica distribuirlo appena prima della semina o in copertura, permettendone così un maggiore utilizzo da parte della coltura; un ruolo importante può essere giocato da colture di copertura

che, nel periodo in cui il terreno rimarrebbe nudo, possono limitare la lisciviazione dell'azoto nitrico veicolata dall'acqua piovana assorbendo entrambi dal suolo (Rotz, 2004). Sarebbe ottimale una distribuzione frazionata in più dosi, anche attraverso fertirrigazione (Mantovi & Bonazzi, 2009), calibrando le quantità sulle richieste nutrizionali delle colture, anche se l'aumento del numero di spandimenti richiede un maggior impiego di macchine e manodopera. Anche qui l'agricoltura di precisione può dare un contributo importante, attraverso sistemi di rilevamento satellitare e dispositivi di controllo della quantità di liquame rilasciata, che permettono da un lato di monitorare le quantità di N distribuite e dall'altro di dosarle sulla base di mappe di prescrizione (Fortunato, 2010). Importante è anche conoscere l'effettivo contenuto in N dei liquami, molto variabile anche nel tempo, mediante analisi di laboratorio, metodi applicabili direttamente in azienda (Balsari & Airoidi, 1991), sensori istantanei ancora in fase di sperimentazione. Riguardo alle tecniche di distribuzione, andrebbero evitate, per ragioni opposte, la distribuzione con piatto deviatore o con sistemi a lunga gittata, che causa polverizzazione del liquido e volatilizzazione dell'azoto, e l'iniezione profonda, che può provocare perdite per lisciviazione; il metodo ottimale risulta essere l'interramento sottosuperficiale a solco chiuso, in alternativa si può optare per lo spandimento rasoterra in banda o superficiale a bassa pressione, seguito a breve distanza di tempo da incorporazione con aratro; questa seconda soluzione, a differenza della prima, si adatta solo alle fasi in cui il suolo è privo di coltura (Gasparini *et al.*, 2010).

Infine si segnala l'utilità di riuscire a chiudere il ciclo dell'azoto in maniera efficace; ad esempio piani di recupero di superfici foraggere abbandonate e intensificazione del regime di utilizzazione di quelle sottoutilizzate, con aumento della frequenza degli sfalci, possono permettere di ridurre l'acquisto all'esterno di foraggi extra-aziendali e concentrati (Sicher *et al.*, 2003).

2. I TRATTAMENTI DEI REFLUI ZOOTECNICI

2.1 Aspetti generali

Una corretta gestione dei flussi azotati a livello aziendale in molti casi non è sufficiente ad azzerare il surplus, per cui si rendono necessarie azioni di trattamento dei reflui zootecnici. I trattamenti in questione sono in parte gli stessi applicati alle acque reflue urbane, avendo scopi analoghi. Le tecnologie di trattamento sono molteplici e possono essere classificate secondo criteri diversi: una classificazione comunemente utilizzata distingue i metodi in base al meccanismo di azione, dividendo anzitutto i metodi chimici e fisici da quelli biologici; un'altra possibilità consiste nel classificare i metodi in base alla finalità, separando i metodi tesi al recupero da quelli tesi alla rimozione. I trattamenti di recupero non riducono il contenuto in azoto, bensì valorizzano l'azoto presente rendendolo generalmente più concentrato e comunque più facilmente gestibile, mentre i trattamenti di rimozione trasferiscono azoto in atmosfera come N_2 inerte e non nocivo. La seconda classificazione in buona parte ricalca la prima, in quanto generalmente, benché non sempre, i trattamenti chimico-fisici mirano al recupero e i biologici alla rimozione (Tabella 3).

TRATTAMENTO E TECNICHE APPLICATIVE	MECCANISMO DI AZIONE	FINALITÀ
<u>Separazione solido-liquido</u> <i>Sedimentazione</i> <i>Flottazione</i> <i>Vagliatura</i> <i>Separatore a cilindro rotante con rulli</i> <i>Separatore a compressione elicoidale</i> <i>Centrifugazione</i> <i>Nastropressatura</i> <i>Filtropressatura</i> <i>Soil filters</i> <i>Tubi geotessili filtranti</i>	Fisico (meccanico)	Recupero

TRATTAMENTO E TECNICHE APPLICATIVE	MECCANISMO DI AZIONE	FINALITÀ
<u>Filtrazione con membrane</u> <i>Elettrodialisi</i> <i>Microfiltrazione</i> <i>Ultrafiltrazione</i> <i>Nanofiltrazione</i> <i>Osmosi inversa</i>	Fisico (meccanico)	Recupero
<u>Evaporazione</u> <i>Essiccazione su nastro</i> <i>Concentrazione sottovuoto</i>	Fisico (termico)	Recupero
<u>Strippaggio</u>	Fisico (termico), chimico	Recupero
<u>Precipitazione di struvite</u>	Chimico	Recupero
<u>Elettrolisi</u>	Chimico	Rimozione
<u>Scambio ionico</u>	Chimico-fisico	Recupero
<u>Trattamenti microbiologici</u> <i>Nitro-denitrificazione a fanghi attivi tradizionale</i> <i>Nitro-denitrificazione SBR</i> <i>Processo BABE</i> <i>Processo DEPHANOX</i> <i>Bioreattori a membrana</i> <i>Processo SHARON</i> <i>Processo HEMINIFF</i> <i>Processo ANAMMOX</i> <i>Processo CANON</i> <i>Processo OLAND</i>	Biologico	Rimozione
<u>Fitodepurazione</u> <i>Zone umide artificiali</i> <i>Lagunaggio con alghe o lenticchie d'acqua</i>	Biologico	Recupero, rimozione

Tabella 3 – Classificazione dei principali metodi per il trattamento dell'azoto contenuto nei reflui zootecnici

La scelta tra la rimozione dell'azoto e il suo recupero si basa su una serie complessa di considerazioni. È abbastanza evidente come il recupero dell'azoto sia da considerarsi in linea teorica una soluzione privilegiata, in quanto trattiene in forma biologicamente disponibile un nutriente che altrimenti viene disperso e deve essere nuovamente fissato, tramite un processo di fissazione che utilizza in genere tra i 35 e i 50 MJ/kg di N fissato (Maurer *et al.*, 2002), ma può arrivare a consumare 130 MJ/kg (Lowrison, 1989). Assumendo un consumo di 100 MJ/kg e un contenuto di azoto di 6 g/L nel liquame suino, ogni m³ di liquame riutilizzato come fertilizzante al posto dei concimi azotati di sintesi permetterebbe di risparmiare 166,7 kWh (Bonmatí *et al.*, 2003). Va aggiunta la spesa energetica necessaria per la rimozione biologica, che è stata quantificata in 42,2 MJ/kg (Mulder, 2003) per il processo tradizionale di nitrato-denitrificazione. Lo sviluppo di tecnologie innovative di rimozione biologica può però fare la differenza, visto che la spesa energetica di un processo totalmente autotrofo può essere quantificata in 3,1 MJ/kg (Mulder, 2003), circa il 7% rispetto al metodo classico. D'altra parte le tecnologie di recupero possono avere costi energetici tutt'altro che trascurabili, e anche in questo caso fortemente dipendenti dal tipo di tecnologia usata. La scelta di una tecnologia anziché di un'altra, sia dal lato di quelle di recupero che dal lato di quelle di rimozione, può quindi determinare il bilancio energetico complessivo orientando la scelta in una direzione o nell'altra.

Oltre al bilancio energetico occorre prendere in considerazione il bilancio economico. Un punto chiave nella sua determinazione è rappresentato dalla possibilità o meno di commercializzare l'azoto recuperato come fertilizzante, opzione che renderebbe molto più attraenti le tecniche conservative. Il recupero dell'azoto in molti casi significa anzitutto concentrazione, la quale rende il materiale molto più facilmente trasportabile: la riduzione di una produzione di liquame suino di 110 Gg/anno a 6 Gg/anno di solido in granuli può ridurre di 18,3 volte il costo di trasporto (Bonmatí *et al.*, 2003). Inoltre si evitano altri problemi relativi alla diluizione dei liquami, cioè la necessità di utilizzare macchine per la distribuzione molto capienti, e quindi pesanti, che contribuiscono al compattamento del terreno. Per attuare una valorizzazione completa dei liquami occorrerebbe arrivare a produrre, a partire da materiali non particolarmente apprezzati dal punto di vista agronomico, specialmente se non sottoposti a digestione anaerobica (anche per gli odori molesti, la presenza di semi di infestanti, il contenuto in nutrienti basso e sbilanciato), dei prodotti, perlopiù solidi, assimilabili a fertilizzanti o ammendanti (il cui azoto potrebbe non essere più conteggiato come di origine zootecnica). Di fatto, a fronte di un valore come fertilizzanti degli effluenti zootecnici non diluiti calcolato in circa 4-5 €/m³ (Bernardelli, 2009), l'estrinsecazione di tale

potenziale non risulta agevole nel contesto agricolo italiano, per problemi tecnici ed economici. A livello aziendale la trasformazione dei reflui in fertilizzanti è difficilmente attuabile, anche per diseconomia di scala, e l'industria dei fertilizzanti ha sempre manifestato un interesse molto scarso per le matrici zootecniche, eccezion fatta per quelle da allevamenti avicoli, anche se attualmente l'interesse sembra limitato a quelle da avicoli da carne con umidità non superiore al 40% (Chiumenti & Chiumenti, 2009). Bisogna poi ricordare che la commercializzazione di un prodotto come fertilizzante è subordinata alla conformità alle disposizioni di legge, e precisamente al D.Lgs. 217/2006, "Revisione della disciplina in materia di fertilizzanti". Sempre a proposito di deiezioni avicole, le temperature raggiunte durante l'estrusione dei pellet possono non essere sufficienti a garantire la completa sanitizzazione del prodotto (Chiumenti *et al.*, 2007). Questi pellet, così come il compost da reflui zootecnici, non riescono spesso a trovare adeguata collocazione sul mercato.

In conclusione, al momento attuale la rimozione biologica sembra ancora proporsi come la soluzione più praticabile per la zootecnia italiana, almeno finché le tecniche conservative non verranno sviluppate tecnicamente e possibilmente integrate in sistemi di gestione sovraaziendale. La necessità di agire a scala multaziendale e consortile è del resto viva in generale per i trattamenti dei reflui zootecnici, compresi quelli di rimozione biologica. Nelle singole aziende, in specie quelle di piccole dimensioni, è difficile installare sistemi ad alta efficienza compatibili con la redditività aziendale. In certi casi si può ipotizzare un primo trattamento in azienda combinato con una gestione a livello consortile dell'effluente risultante (per l'utilizzazione agronomica o l'esportazione come fertilizzante), in altri una gestione interamente centralizzata. Il conferimento degli effluenti zootecnici a depuratori civili potrebbe essere un'ulteriore soluzione. Rimangono i problemi dei costi di conferimento ai depuratori e della necessità del loro adeguamento alla ricezione dei reflui zootecnici, attuabile in tempi medio-lunghi. È stato anche proposto il reimpiego di impianti di trattamento dei reflui civili ormai dismessi per trattare i reflui zootecnici. Infine si segnala la possibilità di mettere in piedi servizi mobili di trattamento dei reflui, gestibili anche con modalità di contoterzismo, che utilizzano mezzi mobili per trattamenti di separazione e si occupano del trasporto delle frazioni solide risultanti.

2.2 Il ruolo della digestione anaerobica

Un ruolo chiave nell'ambito dei trattamenti dei reflui zootecnici può venire svolto dalla digestione anaerobica, processo ormai abbastanza diffuso anche a livello aziendale, con la presenza sia di impianti semplificati, in cui le vasche di stoccaggio sono coperte con

membrane di accumulo del gas, sia di reattori chiusi appositamente realizzati, operanti in mesofilia (30-35°C) o in termofilia (50-55°C) (Figura 1).



Figura 1 – Impianto di digestione anaerobica di tipo mesofilo da 1 MW elettrico, situato presso una delle aziende monitorate nel lavoro di tesi (comune di Caravaggio, BG)

In questi impianti la sostanza organica dei reflui viene degradata ad opera di microrganismi anaerobi, con la produzione di biogas, contenente in media dal 50 al 70% di metano e dal 25 al 40% di anidride carbonica, utilizzabile come combustibile. Oltre ad evitare l'emissione in atmosfera del metano che comunque in certa misura verrebbe emesso dai reflui, la digestione anaerobica ha una serie di effetti sui reflui che ne migliorano la gestione agronomica rispetto ai substrati di partenza: il digestato in uscita è stabilizzato, è largamente deodorizzato, presenta inattivazione dei semi delle piante infestanti, subisce un'igienizzazione dal punto di vista microbico specialmente se ottenuto in condizioni di termofilia, presenta minori problemi di fitotossicità, ha un contenuto ridotto di solidi sospesi e di solidi totali (minori problemi di intasamento, maggiore fluidità e rapidità di penetrazione nel terreno) e una più pronta assimilabilità dei nutrienti da parte delle colture. Non si tratta di un processo di riduzione dei volumi né dell'azoto; l'azoto in ingresso si ritrova tutto nel materiale in uscita, a prescindere da una piccola quota (1-2%) di azoto ammoniacale che può passare nel biogas (Piccinini *et al.*, 2007), subendo una parziale mineralizzazione dell'azoto organico ad azoto inorganico ammoniacale, che è appunto più prontamente assimilabile (ma anche più facilmente disperso in ambiente).

L'importanza della digestione anaerobica nei riguardi della gestione dell'azoto è fondamentalmente energetica ed economica, in quanto l'energia elettrica prodotta dalla combustione del biogas in azienda (sottoposta a incentivazione economica in quanto derivante

da fonti rinnovabili) può essere utilizzata per i trattamenti oppure, se immessa nella rete elettrica, fornisce introiti che possono rendere la spesa per essi economicamente sostenibile, seppur chiaramente diminuendo il guadagno derivante dalla vendita dell'energia. Bisogna poi considerare il potenziale utilizzo dell'energia termica ottenuta dalla combustione del biogas in impianti di cogenerazione in misura superiore all'energia elettrica (dalla cogenerazione si ottengono circa il 55% di energia termica e circa il 35% di energia elettrica). Questa quantità rilevante di energia termica spesso fatica a trovare una valorizzazione all'interno dell'azienda, e potrebbe trovarla proprio in processi di tipo termico volti alla gestione dell'azoto (Figura 2).

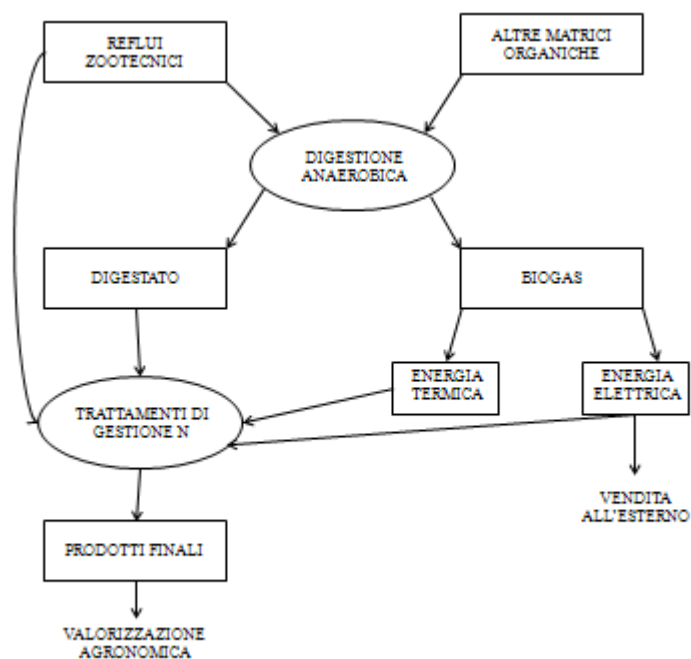


Figura 2 – Schema semplificato di inserimento della digestione anaerobica nel trattamento dei reflui zootecnici per la gestione dell'azoto

Gli impianti di digestione anaerobica, la cui realizzazione è agevolata dalla normativa nazionale, che ne disciplina l'autorizzazione e l'approvazione della realizzazione con l'articolo 12 del D.Lgs. 387/2003 sulla promozione dell'energia elettrica da fonti rinnovabili, devono comunque sottostare a condizioni di convenienza economica, che da un lato ne rendono spesso impossibile la realizzazione a livello aziendale, soprattutto per le piccole aziende, indirizzando verso strutture consortili; e dall'altro rendono necessaria una differenziazione delle matrici trattate, integrando anche massicciamente (e talvolta sostituendo completamente) i reflui zootecnici con substrati più produttivi in termini di energia, ossia scarti organici (colturali, agroindustriali o FORSU, Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani) o colture energetiche (perlopiù insilati di cereali o di altri raccolti

erbacei). Il conferimento di materiali di rifiuto può rappresentare un'ulteriore fonte di introito per gli impianti, che di fatto ne attuano lo smaltimento, e aiuta a risolvere i problemi legati a materiali talvolta di complessa gestione. Le matrici usate nella codigestione in genere non contengono inquinanti che pregiudichino l'uso agronomico del digestato, ma apportano azoto che, pur non avendo origine zootecnica, va a sommarsi a quello zootecnico, e in ogni caso deve essere adeguatamente gestito. La normativa non è peraltro chiara riguardo alla gestione agronomica del digestato; questo, indipendentemente dalla sua origine, non è classificabile come fertilizzante ai sensi del D.Lgs. 217/2006 e non è quindi liberamente utilizzabile; il digestato da codigestione di effluenti zootecnici e altre biomasse sembra dover essere assimilato agli effluenti zootecnici, sebbene il D.M. 209/2006 e le normative regionali di recepimento non lo evidenzino espressamente.

2.3 La separazione solido-liquido

2.3.1 Aspetti generali

Come già detto, nell'ambito dei trattamenti che conservano l'azoto gioca un ruolo fondamentale la sua concentrazione, e quindi la rimozione di acqua. Il metodo più semplice per attuare ciò, almeno in modo parziale, è separare una parte dei liquami prevalentemente solida da una prevalentemente liquida. Attuabile con strumenti di diverso tipo, ormai tecnicamente maturi e affidabili, la separazione solido-liquido è il trattamento dei liquami più comunemente adottato, anche se non capillarmente diffuso, specie nelle piccole aziende; introdotta in ambito zootecnico come operazione preliminare ai trattamenti depurativi, ha poi trovato applicazione anche a monte della normale utilizzazione agronomica, in quanto migliora la gestione dei reflui sotto vari punti di vista, anche a prescindere dalla necessità di contenimento dell'azoto.

Infatti la gestione delle due frazioni separate risulta più agevole rispetto a quella del liquame tal quale. La frazione liquida, privata di parte dei solidi sospesi, si presta meglio all'uso agronomico, essendo più uniforme, più facilmente movimentabile (minor rischio di intasamento delle condutture e di formazione di crostoni e sedimenti nelle vasche di stoccaggio, minore necessità di miscelazione) e più rapidamente soggetta a infiltrazione nel terreno, creando minore intasamento di quest'ultimo e imbrattando meno le colture; permette anche la distribuzione tramite fertirrigazione. In particolare, se si tratta della frazione liquida di effluenti da digestione anaerobica, l'alta percentuale di azoto in forma ammoniacale ne fa un fertilizzante ad alto coefficiente di utilizzo di N (da impiegare comunque con le dovute attenzioni, in base a quanto sopra ricordato). Una pronunciata rimozione dei microrganismi

attraverso intrappolamento e adesione alla frazione solida ne migliora le caratteristiche igieniche, seppur in misura non determinante per poter parlare di un reale beneficio (Burton, 2007). In alcune regioni dell'Asia questa frazione trova impiego per la fertilizzazione dei bacini di acquacoltura (Vu *et al.*, 2007). Oltre alla facilitazione dell'uso agronomico, la frazione liquida si presta a trattamenti ulteriori quali: digestione anaerobica, che può beneficiare dell'eliminazione dei solidi grossolani, materiali del resto poco degradabili, a cui si possono imputare formazione di crostoni (Provolo *et al.*, 2008) e problemi di sedimentazione; trattamenti microbiologici di rimozione di N, facilitati dalla rimozione di materiale poco digeribile; trattamenti di fitodepurazione, per i quali l'eliminazione di parte dei solidi permette di non saturare la porosità del letto di percolazione, oltre a ridurre l'accumulo di solidi all'ingresso del sistema e a permettere il rilascio di un effluente finale più bilanciato in termini di N e P (Humenik *et al.*, 2004); in generale trattamenti più avanzati, anche finalizzati alla gestione dell'azoto. Tra l'altro monitorare la produzione di solidi dà un'indicazione della concentrazione di sostanza secca del liquame, favorendo il controllo di successivi trattamenti biologici (Burton & Sneath, 1995). Infine si ricorda la possibilità di usare la frazione liquida per la pulizia delle stalle tramite il flushing con ricircolo dei liquami. Una questione piuttosto controversa è quella legata alla riduzione degli odori molesti: essendo tali odori legati a composti solubili quali gli acidi grassi volatili (Volatile Fatty Acids, VFA), ci si aspetterebbe un effetto minimo o nullo dalla separazione; la rimozione dei VFA è infatti limitata (Zhu *et al.*, 2001), e più in generale di 168 composti organici derivati dai reflui nessuno associato a odori molesti è risultato insolubile (O' Neil & Phillips, 1992); ciononostante talvolta è stata rilevata una diminuzione misurabile di odori a seguito di separazione (Zhang & Westerman, 1997). Si potrebbe ipotizzare che alcune molecole odorigene rimangano adese alle particelle solide, e che la riduzione di sostanza organica possa ridurre la produzione di VFA durante il successivo stoccaggio del liquido (Burton, 2007), ma nessun effetto significativo sulla produzione di odori è stato rilevato con una separazione limitata alle particelle solide di diametro superiore a 75 μm (Ndegwa *et al.*, 2002).

La frazione solida, con contenuti di sostanza secca molto variabili a seconda della tecnica usata, che comunque possono arrivare oltre il 20% fino al 40%, presenta un quantitativo consistente di azoto organico, il 60-80% di quello totale (Provolo *et al.*, 2008), e concentra sostanza organica e nutrienti, ma anche gli eventuali metalli pesanti (in particolare, con l'aggiunta di flocculanti si concentrano nel solido zinco, rame e cadmio, Møller *et al.*, 2007a). Necessita di un periodo di sosta su platea impermeabilizzata e possibilmente coperta (meglio se con muri di contenimento, in modo da aumentare l'altezza del cumulo e agevolare il

carico), con convogliamento delle acque di sgrondo, al fine di aumentarne la stabilità e di ridurre l'emissione di odori molesti; dopodiché si ottiene un materiale con caratteristiche ammendanti, adatto alle concimazioni di fondo e distribuibile con minori rischi ambientali rispetto al liquame; l'azoto contenuto viene comunque classificato come zootecnico da un punto di vista legale, ma con il grosso vantaggio di un più facile trasporto altrove, con possibile cessione ad aziende non zootecniche, anche ad esempio frutticole o viticole. Bisogna comunque sempre tenere presente che si tratta di un materiale che non è né completamente stabilizzato né sanitizzato, e il suo trasporto potrebbe creare problemi di diffusione di patogeni; per una sua valorizzazione completa si richiedono trattamenti ulteriori. Un discorso analogo e ancora più serio vale per un altro suo utilizzo, quello come lettiera per i ricoveri del bestiame, che ricicla N all'interno dei reflui (Rotz, 2004), per non parlare dell'uso, proposto in passato, come alimento per gli animali, in virtù di un elevato contenuto proteico e di una qualità amminoacidica paragonata a quella della soia (Jones *et al.*, 1972). I possibili trattamenti di stabilizzazione comprendono compostaggio e vermicompostaggio, stabilizzazione con calce (con recupero dell'ammoniaca volatilizzata) per produrre un ammendante privo di odori molesti e patogeni, trasformazione in carbonella utilizzabile pure come ammendante (fonte stabile di nutrienti, alta capacità di scambio cationico con conseguente ritenzione dei nutrienti aggiunti con la fertilizzazione), coltura di larve del dittero *Hermetia illucens* a loro volta sfruttabili come alimento per l'acquacoltura e il bestiame (Humenik *et al.*, 2004). Un ulteriore utilizzo potenziale è quello energetico, mediante digestione anaerobica (ciò vale in particolare per i fanghi da flottazione o sedimentazione) o, previa essiccazione (agevolata dal parziale allontanamento di liquido), mediante combustione. Per capire come agisce la separazione solido-liquido è importante fare riferimento al modo in cui la parte solida e quella liquida si combinano nei reflui. Si può anzitutto distinguere tra solidi grossolani e solidi fini, adottando come soglia discriminante un diametro particellare di 0,1 mm (Provolo *et al.*, 2008) o di 1 mm (Burton, 2007); ponendo il confine a 0,1 mm si possono distinguere le attrezzature per la separazione in due grandi gruppi. Al primo appartengono le attrezzature che separano solo i solidi grossolani, quindi vagli di vario tipo, separatori a cilindro rotante con rulli, separatori a compressione elicoidale: la separazione avviene tramite il passaggio delle particelle attraverso una superficie grigliata o forata, il grado di separazione è un compromesso tra portata, rischio di intasamento ed efficienza di separazione; la riduzione di volume del liquido è sempre modesta, superando il 10% solo nel caso di effluenti bovini con percentuale di sostanza secca maggiore del 5% (Provolo *et al.*, 2008). Al secondo gruppo appartengono le attrezzature che separano anche i solidi fini, quindi

centrifughe, nastropresse, filtropresse, sedimentatori, flottatori, tubi geotessili filtranti: queste attrezzature, tanto più efficienti quanto più i solidi sono concentrati, possono essere poste in una catena di trattamento a valle di strumenti di separazione grossolana, in modo da rendere più efficiente la loro azione, che è più onerosa; possono anche essere poste a valle di un trattamento biologico, per separare i fanghi prodotti.

I separatori che usano processi di filtrazione per i solidi grossolani hanno in genere una luce dei fori o delle fessure tra 1 e 5 mm; con dimensioni inferiori i solidi rimarrebbero molto umidi e insorgerebbero problemi operativi; per una separazione più fine bisogna ricorrere a strumenti con azione più intensiva, più costosi e con una portata inferiore. In ogni caso questi separatori possono trattenere anche una parte delle particelle di dimensioni inferiori, anche grazie alla natura fibrosa dei solidi grossolani; si può definire fibra il materiale solido grossolano con diametro oltre i 5 mm (Burton, 2007), costituente gran parte dei solidi, caratterizzato da una tessitura distintiva dovuta a peli animali, materiale di lettiera, particelle di grosse dimensioni. All'altro estremo dimensionale, sotto 0,02 mm (20 μ m) di diametro si hanno particelle con comportamento colloidale (tra cui si rinviene una quota significativa della sostanza organica più resistente alla degradazione biologica), mentre sotto 0,001 mm (1 μ m) si parla di solidi disciolti (Burton, 2007), i quali non vengono trattenuti da nessun separatore dei tipi in oggetto.

La distribuzione della sostanza secca tra le varie frazioni granulometriche mostra come le particelle di piccola dimensione (sotto un diametro di 25 μ m) ne contengano una proporzione elevata: il 66-70% nei liquami suini e il 50-55% nei liquami bovini (Hjorth *et al.*, 2010). La digestione anaerobica, attraverso i processi di degradazione, eleva la proporzione di sostanza secca contenuta nelle particelle sotto i 10 μ m di diametro, dal 64% nel liquame fresco all'84% nel digerito; dopo digestione le particelle tra 0,05 e 10 μ m mostrano inoltre una distribuzione bimodale, con picchi di frequenza intorno a 0,1 e 1 μ m (Masse *et al.*, 2005). Se si va a vedere la distribuzione dei nutrienti, si nota come le particelle con diametro maggiore di 0,5 mm contengano solo il 12-15% dell'azoto totale (Powers *et al.*, 1995), mentre in liquame bovino è stato riscontrato che l'80% di N e P si concentra in solidi sotto 125 μ m di diametro (Meyer *et al.*, 2007). Oltre il 70% di N e P non disciolti è stato rintracciato nelle particelle di diametro compreso tra 0,45 e 250 μ m (Masse *et al.*, 2005). In un altro studio ancora, la maggior parte di N e P in forma organica è risultata nella frazione solida filtrata attraverso un setaccio con fori di 1 mm di diametro, ma trattenuta da una membrana cellulosica con pori di 0,0024 μ m (2,4 nm) di diametro; il liquido filtrato attraverso quest'ultima, povero in N e P organici, conteneva la maggior parte dell'azoto inorganico (Diaz-Fierros *et al.*, 1987). Riguardo al

fosforo, quello organico in soluzione è stato calcolato come il 5% circa del totale (Fordham & Schwertmann, 1977), mentre il restante è prevalentemente associato alla frazione particellare, legato inorganicamente in forma cristallina oppure adsorbito sulla superficie, particolarmente nelle particelle tra 0,45 e 10 μm (Masse *et al.*, 2005). Complessivamente risultano legati alle particelle solide il 30% dell'azoto e l'80% del fosforo (Hjorth *et al.*, 2010). Questa distribuzione differenziata dei due elementi ha conseguenze importanti sulla loro separabilità nella frazione solida: se il fosforo può esservi concentrato anche in larga misura, specialmente se si riesce a trattenere le particelle fini in cui si concentra massimamente, la ritenzione dell'azoto è fortemente limitata dalla sua larga presenza come soluto.

Qualche considerazione può essere fatta anche riguardo all'età del liquame. Durante lo stoccaggio l'azione batterica idrolizza i solidi sospesi e digerisce quelli dissolti, con un decremento dei Solidi Sospesi Totali (TSS, Total Suspended Solids); è stato osservato comunque che la proporzione relativa delle particelle di diametro superiore a 1,6 μm , identificabili appunto come TSS, tende ad aumentare (Møller *et al.*, 2002), suggerendo che la degradazione a gas delle particelle più piccole sia più rapida dell'idrolisi delle particelle di dimensioni maggiori in un liquame non riscaldato e non miscelato. Inoltre durante lo stoccaggio la quantità di sostanza secca tende a diminuire, la concentrazione di ione ammonio (NH_4^+) tende ad aumentare, e sia i polifosfati che gli organofosfati disciolti tendono a trasformarsi in ortofosfati (Møller *et al.*, 2002). La separazione della sostanza secca e dell'azoto totale nella frazione solida risulta condizionata da questi processi; ad esempio l'efficienza di separazione dell'azoto totale mediante centrifugazione è diminuita del 36,6% per liquame suino e del 35,6% per liquame bovino dopo 1 mese di stoccaggio, e del 45,1% per liquame bovino dopo 4 mesi (Møller *et al.*, 2002).

2.3.2 L'uso di additivi

Risulta evidente come unire le particelle piccole in aggregati di maggior dimensione potrebbe permettere la rimozione anche di queste; tale compito è svolto da additivi che possono essere impiegati nei processi di separazione, aumentandone nettamente l'efficienza, ma anche i costi. Per comprendere il meccanismo d'azione di questi additivi, bisogna considerare che la sostanza organica del liquame abbonda di gruppi funzionali carbossilici, ossidrilici, solfidrilici, fenolici (Masse *et al.*, 2005), i quali, nell'intervallo di pH del liquame, conferiscono alla sostanza organica sospesa e dissolta una carica negativa; ad esempio, nel liquame di origine suina è stata misurata una densità di carica nel particolato di -0,18 meq/g di solidi organici (Christensen *et al.*, 2009); le particelle negativamente cariche tendono a

respingersi le une con le altre (Gregory, 1989). La funzione degli additivi sta nel superare questa repulsione reciproca favorendo invece il contatto e l'aggregazione. Come additivi è stata proposta una vasta gamma di materiali, come lignite, bentonite, zeolite, chitosano e microrganismi, ma sull'efficienza di questi mancano informazioni affidabili (Hjorth *et al.*, 2010); gli unici additivi di comprovata efficacia risultano essere alcuni sali inorganici di cationi polivalenti, in genere ferro e alluminio (con azione coagulante), e alcuni polielettroliti (con azione flocculante).

I cationi polivalenti da una parte favoriscono la precipitazione del fosforo (Hjorth *et al.*, 2008), attraverso la formazione di sali poco solubili quali, per esempio, FePO_4 , $\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_9$ e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; dall'altra, compensando le cariche elettriche negative delle particelle tramite cariche positive, ne permettono la coagulazione; è importante che la quantità aggiunta non sia eccessiva, altrimenti si assiste a un'inversione di carica (da negativa a positiva) che rende le particelle nuovamente repulsive tra loro. I sali più efficienti risultano $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3 (Hjorth *et al.*, 2010). Occorre considerare, quando si impiegano coagulanti, i loro effetti secondari. Tra questi c'è l'azione sul pH del liquame: entrambi i sali appena citati ne causano un abbassamento, cosa vantaggiosa per ridurre le emissioni di NH_3 (Hjorth *et al.*, 2009); CaO ne causa invece l'innalzamento, che può essere favorevole per successivi trattamenti di nitro-denitrificazione (Szögi *et al.*, 2006). Bisogna poi sempre tenere presenti eventuali effetti ambientali delle sostanze impiegate.

L'azione dei polielettroliti si basa su due meccanismi di flocculazione. Il primo, definito patch flocculation, comporta una parziale (a chiazze, appunto) compensazione delle cariche negative sulla superficie particellare; questo fenomeno, in cui polimeri ramificati sono più attivi di quelli lineari, e quelli ad alto peso molecolare più di quelli a basso peso, non riveste però una grossa importanza nei liquami, a causa della conducibilità abbastanza elevata di questi (Hjorth *et al.*, 2010). Il secondo, denominato polymer bridging, comporta la formazione di ponti polimerici (con carica positiva) che congiungono tra loro le particelle con carica negativa. Anche per quest'ultimo fenomeno un sovradosaggio (come anche una conducibilità particolarmente elevata) causa un decremento dell'efficacia, in quanto i polimeri tendono ad avvolgersi su sé stessi con conseguenti ingombro sterico e deflocculazione (Gregory, 1973). L'aumento della forza ionica della soluzione tende a far aumentare la massima quantità di polimeri che può essere adsorbita dalle particelle (Eriksson *et al.*, 1993). Un ampio numero di polimeri poliacrilammidici è stato testato per applicazioni di flocculazione. Riguardo alla carica, i polimeri cationici sono risultati più efficienti rispetto agli anionici e ai neutri, fatto abbastanza ovvio considerando le cariche prevalenti nella

sostanza organica del liquame, e una densità di carica media (20-40 mol%) è risultata preferibile (Hjorth *et al.*, 2010). Riguardo alla struttura, i polimeri lineari appaiono in generale più efficienti; forma e dimensione dei polimeri hanno riflessi sulle caratteristiche degli aggregati, in quanto polimeri lineari con elevato peso molecolare producono fiocchi ampi e poco densi, mentre polimeri ramificati a basso peso molecolare producono fiocchi piccoli e densi (Hjorth *et al.*, 2008). Anche nel caso dei flocculanti occorre prestare attenzione a possibili effetti collaterali: i monomeri della poliacrilammide possono essere tossici, sebbene il rischio per la salute umana da essi causato sia ritenuto minimo (Schechter *et al.*, 1995); negli Stati Uniti gli additivi poliacrilamidici sono categorizzati come GRAS (Generally Recognized As Safe), se usati al di sotto di una dose stabilita in base all'uso finale del liquame trattato. Essendo il liquame trattato generalmente destinato al riciclaggio in agricoltura, è importante tenere in considerazione anche qualsiasi eventuale impatto ambientale.

Visto che i flocculanti causano l'aggregazione sia di particelle singole che di coaguli ottenuti tramite cationi polivalenti, nelle applicazioni pratiche viene consigliato, se si utilizzano entrambi i tipi di additivi, di somministrare prima i coagulanti, far seguire alcuni minuti di lenta agitazione, quindi aggiungere i flocculanti. Il trattamento con additivi si combina in modo diverso e con diversa efficacia con i diversi sistemi di separazione: la flocculazione incide maggiormente sulla filtrazione che non sulla centrifugazione (Hjorth *et al.*, 2008), e in particolare la filtrazione senza applicazione di pressione valorizza al meglio l'effetto dell'additivazione sulla separazione di sostanza secca e P, poiché la pressione può disintegrare i fiocchi (Hjorth *et al.*, 2010). Le caratteristiche degli aggregati prodotti hanno pure rilevanza: per la sedimentazione e la centrifugazione, che si affidano alla densità dei solidi, aggregati piccoli e densi sono l'ideale; la filtrazione senza pressione applicata è facilitata da fiocchi larghi e leggeri, che costituiscono uno strato molto poroso sulla superficie filtrante; la filtrazione con pressione si avvantaggia di aggregati piccoli e densi, maggiormente resistenti alla compressione.

Per concludere il discorso sugli additivi, è bene ricordare che la separazione di soluti quali NH_4^+ e K^+ non è direttamente influenzata né dai coagulanti, trattandosi di ioni a carica positiva, né dai flocculanti; i fiocchi possono però trattenere del liquido (Vesilind, 1994), in cui sono disciolti tali ioni, quindi i flocculanti possono in qualche modo aumentarne la concentrazione nella frazione solida.

2.3.3 Prestazioni e costi

Per parlare dell'efficienza della separazione solido-liquido è bene definire preliminarmente i criteri con cui misurarla, potendosi applicare diversi indici in proposito. Uno di essi è l'indice di efficienza di rimozione, intesa come indice di abbattimento (Hjorth *et al.*, 2010):

$$R = 1 - \frac{L_c}{S_c}$$

dove L_c è la concentrazione del componente di cui si vuole valutare l'abbattimento (sostanza secca, N, P, K, ecc.) nella frazione liquida e S_c la sua concentrazione nel substrato in ingresso. Tale indice (esprimibile anche in percentuale) quantifica il grado in cui la concentrazione è abbassata nel liquido, ma non dice niente in proposito ai flussi di massa del processo, come fa invece l'indice di efficienza di separazione semplice (Svarovsky, 1985):

$$E_t = \frac{U \times M_c}{Q \times S_c}$$

dove M_c è la concentrazione del componente in oggetto nella frazione solida, U è la massa di questa e Q la massa del substrato in ingresso. Questo indice, ritenuto adeguato per la comparazione tra diverse strumentazioni quando la percentuale di sostanza secca nella frazione solida è analoga (Møller *et al.*, 2002), non dà però indicazioni sul rapporto tra le quantità totali di solido e di liquido prodotte; per incorporare anche questa informazione si ricorre all'indice di efficienza di separazione ridotta (Svarovsky, 1985):

$$E'_t = \frac{E_t - U/Q}{1 - U/Q}$$

che permette, come l'indice precedente, di definire una scala da 0 a 1 (l'efficienza di separazione semplice viene comunque frequentemente espressa come percentuale). Per finalità specifiche si possono poi utilizzare l'indice di concentrazione del solido (Burton, 2007):

$$\frac{M_c}{S_c} \times 100$$

che esprime il grado in cui un componente viene concentrato nella frazione solida, utile quando questa debba essere utilizzata per scopi energetici come la digestione anaerobica, oppure per il compostaggio o la fertilizzazione, e il grado di chiarificazione del liquido (Burton, 2007):

$$\frac{L_c}{S_c} \times 100$$

che esprime il grado in cui un componente viene ridotto nella frazione liquida, utile quando questa venga destinata alla fertirrigazione o al flushing.

Prendendo in considerazione l'efficienza di separazione semplice, l'indice più comunemente adottato, ci si trova di fronte a uno spettro ampio di valori, legato alla diversità dei procedimenti impiegati: la distinzione principale è quella tra gli strumenti che separano soltanto le particelle più grosse e quelli capaci di trattenere anche i solidi più fini. Considerando come discriminare un diametro di 0,1 mm la percentuale di N trattenuto nella frazione solida varia dal 4 al 16% se si separano solo i solidi grossolani, e dal 20 al 35% separando anche i fini (Provolo *et al.*, 2008); se si pone il discriminare a 0,7-0,8 mm tale percentuale è tra il 7 e il 15% con vagli che separano solo le particelle più grandi, e tra il 30 e il 35% con strumenti che intercettano anche particelle più piccole, cioè sedimentatori, flottatori, nastropresse, centrifughe (Navarotto *et al.*, 2007). Prendendo in considerazione l'indice di concentrazione del solido, la concentrazione di azoto totale è risultata 1,0-1,45 volte più alta che nella matrice in ingresso utilizzando separatori di vario tipo su liquame suino e bovino (Møller *et al.*, 2000). Sembra corretto affermare che la separazione solido-liquido di per sé non possa risolvere il problema del surplus azotato, a meno che non siano richieste riduzioni limitate. Questo trattamento riveste però un ruolo chiave nella preparazione a trattamenti successivi, e bisogna segnalare la possibilità di combinare in serie separatori di diverso tipo per ottenere linee in cui l'efficienza complessiva di separazione diventa piuttosto alta; del resto difficilmente un solo stadio di separazione, effettuato con un determinato strumento, riesce sia a rimuovere un'alta proporzione di solidi sospesi che a fornire un solido con alta percentuale di sostanza secca. La separazione solido-liquido è in ogni caso un'opzione valida quando si abbia la necessità di rimuovere dal liquido certi componenti poco solubili quali sostanza organica poco degradabile, fosforo, azoto organico, rame, zinco.

Riguardo ai costi di trattamento, quelli energetici sono stati quantificati in circa 0,5 kWh/t di liquame trattato attraverso semplici separatori meccanici vaglianti (Møller *et al.*, 2000); quelli monetari sono compresi tra 0,2 e 1,2 €/m³ per separatori che agiscono solo su solidi grossolani e tra 0,3 e 4,2 €/m³ per separatori che trattengono anche i solidi fini (Provolo *et al.*, 2008); tra le varie voci di costo, l'acquisto del separatore è valutato tra i 10000 e i 20000 €, e la spesa energetica fino a più di 0,5 €/m³ (Regione Piemonte, 2007). Rispetto ad altri trattamenti il costo è molto contenuto; comunque è da tenere presente che il costo specifico diminuisce incrementando i volumi trattati (Møller *et al.*, 2000). La dimensione aziendale di conseguenza incide sulla convenienza: si ha convenienza oltre i 15000 m³ annui di liquame, e in genere oltre 200 tonnellate di peso vivo (Regione Piemonte, 2007). La convenienza economica dipende anche dal costo del terreno in concessione per lo spandimento e dal

contenuto in sostanza secca del liquame: se quest'ultimo è minore del 3% la separazione non risulta conveniente neanche con costi di concessione di 300 €/ha (Regione Piemonte, 2007).

In questo contesto può inserirsi il ricorso al contoterzismo e all'utilizzo di mezzi mobili di separazione, i quali possono permettere di ricorrere a dispositivi sofisticati e ad alta efficienza come centrifughe e nastropresse, difficili da inserire all'interno dell'azienda (Bonazzi & Fabbri, 2007). Gli impianti mobili, già abbastanza diffusi nelle Fiandre, nei Paesi Bassi, in Germania, potrebbero trovare applicazione anche in Italia, particolarmente per bovini da latte a stabulazione libera, dove un impianto fisso sarebbe sottoutilizzato. Il costo è peraltro abbastanza elevato, tra i 10 e i 15 €/m³, cioè 1,7-2,5 €/kg di N (Fabbri *et al.*, 2008). Un possibile schema di trattamento, applicato su liquame suino, prevede stadi successivi di centrifugazione, flottazione, nastrofiltrazione; nel complesso vengono trattiene nelle frazioni solide il 20,4% della massa, il 95% della sostanza secca, il 58% dell'azoto; nel chiarificato si ritrova l'11% di N, con una volatilizzazione del 31% come NH₃, recuperata con un filtro a carboni attivi e successivamente salificata come solfato d'ammonio, (NH₄)₂SO₄ (Fabbri *et al.*, 2008).

Comunque la separazione solido-liquido risulta il sistema di trattamento più facilmente inseribile in azienda, specie in quelle di grandi dimensioni; è semplice da gestire e non richiede una conduzione da parte di specialisti; un limite è rappresentato dalla durata limitata delle attrezzature (Hjorth *et al.*, 2010). In quanto a opere accessorie, è necessaria a monte una vasca che raccolga la produzione di almeno 2 giorni, oltre a una platea di stoccaggio dei solidi.

2.3.4 I sistemi di separazione solido-liquido

2.3.4.1 La sedimentazione

La tecnica di separazione solido-liquido più elementare è rappresentata dalla sedimentazione, fenomeno che del resto avviene naturalmente quando i liquami vengono stoccati senza agitazione: le particelle solide tendono a depositarsi sul fondo del contenitore, partendo da quelle più pesanti; è possibile arrivare a separare dal liquido particelle fini con diametro inferiore a 0,1 mm, ma occorrono tempi lunghi di stazionamento. Il solido che si ottiene, con tenore di sostanza secca di 8-12% se si parte da liquami suini (ERSAF, 2008), non è palabile e ha piuttosto le caratteristiche di un fango, il che non ne permette trasporto e utilizzo agevoli, salvo trattamenti ulteriori. Non è un trattamento particolarmente adatto a liquami tal quali: infatti questi, specialmente se di origine bovina, tendono a formare croste superficiali (ERSAF, 2008); risulta molesta anche la presenza di tensioattivi organici che inibiscono

flocculazione e deposito (Burton, 2007). Ottimale appare quindi l'applicazione su effluenti da trattamenti biologici, che rimuovono queste sostanze; i sedimentatori sono comuni nella fase finale degli impianti di depurazione biologica, per la separazione dei fanghi.

La sedimentazione può avvenire negli stessi bacini di stoccaggio, svuotati 1-2 volte l'anno, con capacità corrispondente agli effluenti prodotti in 30-60 giorni, come in vasche apposite dimensionate per tempi di ritenzione di 3 ore (Provolo *et al.*, 2008); è possibile porre più vasche in serie, con collegamento a sifone ad almeno 1 m dalla superficie; esistono anche sedimentatori di piccola dimensione, con funzionamento discontinuo o continuo, che possono essere sotto posti sotto vibrazione per facilitare il processo (Figura 3).

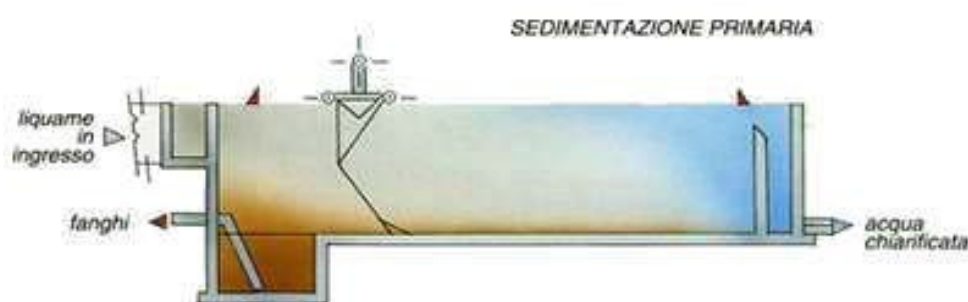


Figura 3 – Schema di sedimentatore longitudinale (ERSAF, 2008)

Parametro chiave del processo è la velocità di deposizione delle particelle, visto che aumentando il tempo impiegato devono aumentare anche le dimensioni del contenitore. Diversi fattori incidono sulla velocità, anzitutto le caratteristiche del liquame: la differenza di densità tra la componente solida e quella liquida gioca evidentemente a favore, mentre la viscosità è di ostacolo (Hjorth *et al.*, 2010); la bassa concentrazione di sostanza secca tende ad aumentare la velocità (Martinez *et al.*, 1995), anche se in liquami molto diluiti (sotto il 2% di sostanza secca, e particolarmente intorno a 0,5%) possono verificarsi rallentamenti della deposizione (Hjorth *et al.*, 2010); in ogni caso l'effetto del contenuto in sostanza secca non è stato riscontrato in tutti gli studi (Gao *et al.*, 1993). La temperatura aumenta la velocità, anche se in genere non diminuisce la dimensione delle ultime particelle sedimentabili (Burton, 2007); ma una temperatura sopra i 16°C favorisce fenomeni fermentativi (Meyer *et al.*, 2007) con risospensione del materiale sedimentato e sua risalita veicolato da bolle di gas, fenomeni che si accentuano quando i tempi di residenza diventano lunghi, dell'ordine di settimane. L'uso di flocculanti aumenta la velocità e migliora la rimozione del materiale colloidale e dei batteri; questi ultimi, pur avendo un diametro molto piccolo, tra 0,5 e 5 μm , tendono

comunque a formare fiocchi e ad aderire ad altre particelle, per cui anche in assenza di flocculazione la sedimentazione ne rimuove una parte (Burton, 2007).

Segnalando che la sedimentazione dell'azoto totale non incrementa particolarmente aumentando il tempo di residenza (Converse & Karthikeyan, 2004), si osserva come, benché la maggior parte dell'azoto ammoniacale, così come del potassio, rimanga nel liquido (Masse *et al.*, 2005), si possano comunque raggiungere efficienze di rimozione dell'azoto totale non trascurabili (Tabella 4).

	Volume	s.s.	N	P	Fonte
	%	%	%	%	
Senza polielettroliti	26	59	38	57	Pieters <i>et al.</i> , 1999
Con polielettroliti		68	44	90	Pieters <i>et al.</i> , 1999
3 vasche in serie, almeno 4 mesi		50	40	50	Chiumenti, 2001
In generale	22 ± 4	56 ± 10	33 ± 2	52 ± 21	Hjorth <i>et al.</i> , 2010
Liquami suini	17 - 20	50 - 70	25 - 35	50 - 65	ERSAF, 2008

Tabella 4 – Percentuale di vari parametri separata nella frazione solida dopo sedimentazione

In termini di massa rimossa nel solido è stato registrato un valore del 10% (Pieters *et al.*, 1999). Prendendo in considerazione l'azoto ammoniacale come $\text{NH}_4^+\text{-N}$, la quantità rimossa risulta pari a $28 \pm 2\%$ (Hjorth *et al.*, 2010).

Un punto di forza di questa tecnologia sta nei costi ridotti, costi che, vista la semplicità tecnica, sono imputabili principalmente alle strutture, per la necessità di contenitori di notevoli dimensioni: il costo totale è valutato in 0,3-0,4 €/m³, di cui 0,28-0,35 dovuti all'ammortamento degli impianti; i consumi energetici sono limitati (ERSAF, 2008).

Ritenuta più efficace, oltre che meno costosa, della separazione meccanica per liquami con sostanza secca inferiore al 5% (Pieters *et al.*, 1999), la sedimentazione appare un'opzione appropriata quando i costi di trattamento devono rimanere bassi e lunghi tempi di ritenzione non rappresentano un problema. Nel contesto zootecnico italiano questa tecnologia, commercialmente matura, ha un grado di diffusione medio-basso.

2.3.4.2 La flottazione

Su un meccanismo per certi versi opposto alla sedimentazione si basa la flottazione, in cui l'insufflazione di aria nei liquami fa affiorare alla superficie solidi sospesi e colloidali; nel sistema più diffuso, denominato Dissolved Air Flotation, l'aria viene immessa con una certa

pressione, e con il diminuire di questa fino al valore della pressione atmosferica si formano bolle che trascinano le particelle solide. I solidi si accumulano in uno strato galleggiante molto denso, facilmente asportabile con l'utilizzo di raschiafango (Figura 4).



Figura 4 – Flottatore con in evidenza il nastro raschiafango (ERSAF, 2008)

Si riescono a separare solidi grossolani e fini, fino a quelli colloidali; il separato è un fango non palabile, che necessita di stabilizzazione a valle. Il contenuto del fango in sostanza secca si colloca in genere tra 3 e 8% (ERSAF, 2008), potendo raggiungere il 10% (Piccinini *et al.*, 2007); il suo contenuto in azoto è stato misurato tra 3,4 e 4,8 g/kg (Piccinini *et al.*, 2007). A monte serve una preventiva separazione dei solidi più grossolani, tramite strumenti quali i vagli rotativi (ERSAF, 2008). L'aggiunta di additivi che agevolino l'aggregazione delle particelle è indispensabile per avere buone efficienze di rimozione (Tabella 5).

	s.s.	N	P	Fonte
	%	%	%	
Liquami suini vagliati e fanghi di depurazione, con additivi	50 - 70	30 - 40	80 - 90	Piccinini <i>et al.</i> , 2007
Con flocculanti	70 - 90	30 - 40	70 - 90	ERSAF, 2008

Tabella 5 – Percentuale di vari parametri separata nella frazione solida dopo flottazione

I costi sono superiori rispetto alla sedimentazione: 1,3-1,9 €/m³, di cui 0,5-0,8 per l'ammortamento (ERSAF, 2008). Avendo una buona efficienza con limitato uso di spazio, questo sistema può essere preferibile alla sedimentazione in alcuni casi. Commercialmente matura, è una tecnologia di scarsa diffusione in Italia.

2.3.4.3 La vagliatura

Altri meccanismi di separazione solido-liquido si basano sull'utilizzo di superfici forate o grigliate che trattengono i solidi drenandone l'acqua; a questa categoria appartengono sistemi di vario tipo, che possono o meno applicare una pressione per facilitare lo sgrondo del liquido. Il sistema più semplice, in cui non si applica alcuna pressione, è rappresentato dalla vagliatura. La luce delle aperture è un parametro fondamentale per determinare le prestazioni dei vagli, ma occorre comunque tenere presente che una parte delle particelle con diametro inferiore viene trattenuta, intrappolata nello strato solido che si forma o adesa alla superficie filtrante. L'adesione alla superficie filtrante e l'intasamento delle aperture rappresentano peraltro limiti tecnici, andando a incrementare la resistenza alla filtrazione (Masse *et al.*, 2005); le particelle tra 1 e 100 µm tendono a formare uno strato con un'alta resistenza specifica alla filtrazione (SRF, Specific Resistance to Filtration), riducendo la velocità di drenaggio e provocando la formazione di frazioni solide con alto contenuto di acqua (Karr & Keinath, 1978). Un altro parametro importante è il tempo di ritenzione: aumentandolo aumenta il drenaggio di acqua e quindi la percentuale di sostanza secca nei solidi; è da notare a questo proposito che nelle prove di laboratorio i tempi sono spesso più lunghi rispetto alle prove a scala pilota e reale, con conseguente migliore separazione di sostanza secca e P (Vadas, 2006). I vagli comunque riescono a trattenere soltanto i solidi grossolani, risultando più efficienti su liquame bovino che non su suino, poiché il primo contiene una frazione maggiore di particelle grosse (Hjorth *et al.*, 2010); il liquame deve essere privo di lettiera per permettere una vagliatura agevole.

Esistono tre categorie fondamentali di vagli: vagli statici, vibrovagli e vagli rotativi. I primi agiscono semplicemente per gravità e sono formati da griglie metalliche o plastiche con luci di 1-2 mm di diametro, disposte su una superficie inclinata (Figura 5).



Figura 5 – Vaglio statico (Regione Piemonte, 2007)

Essi producono solidi con un tenore di sostanza secca del 6-15% (Chiumenti *et al.*, 1993) e hanno un consumo energetico molto basso, quantificato in 0,19 kWh/t (Møller *et al.*, 2000), ma vanno incontro facilmente a occlusione e hanno un rendimento ridotto.

Nei vibrovagli la superficie filtrante piana è mantenuta in vibrazione mediante un motore elettrico (2-3 kW di potenza), favorendo la filtrazione del liquido verso il basso e facendo muovere i solidi (con tenore in sostanza secca fino al 9-17%, Chiumenti *et al.*, 1993, ma anche fino al 21%, ERSAF 2008) verso la periferia; la frequenza di vibrazione può essere variata attraverso un braccio di regolazione; più vagli possono essere disposti in serie uno sopra l'altro, fino a 4 stadi (Figura 6).

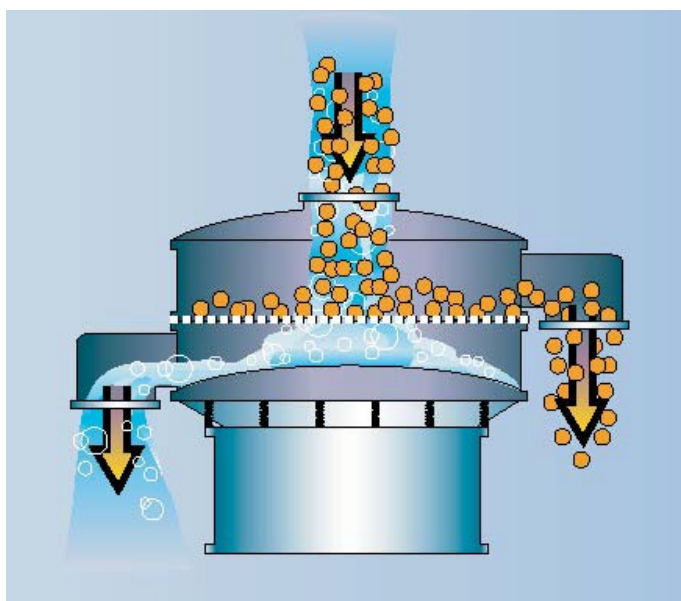


Figura 6 – Schema di vibrovaglio (ERSAF, 2008)

Trattando materiali con sostanza secca superiore all'8% può verificarsi intasamento (ERSAF, 2008); un utilizzo su liquami già trattati, ad esempio in digestore anaerobico, potrebbe essere ottimale. In ogni caso sono necessari lavaggi regolari per mantenere pulito l'attrezzo, lavaggi di solito eseguiti in automatico. La capacità di lavoro è di 2-25 m³/h, mentre i consumi elettrici sono contenuti, e la spesa energetica si colloca fra 0,05 e 0,10 kWh/m³ (Chiumenti *et al.*, 1993); il costo di trattamento sta tra 0,50 e 0,90 €/m³, di cui 0,35-0,75 per l'ammortamento (ERSAF, 2008). La gestione risulta più onerosa rispetto ai vagli rotativi, anche in termini di manutenzione; avendo un costo più elevato e una necessità di manutenzione maggiore rispetto a separatori con prestazioni simili, i vibrovagli, il cui sviluppo tecnico ha raggiunto la maturità commerciale, sono poco diffusi nella zootecnia italiana.

I vagli rotativi, detti anche rotovagli o rotostacci, combinano all'azione della gravità quella della rotazione. Sono costituiti da un tamburo cilindrico o tronco-conico in rete di acciaio inossidabile con fori del diametro di 0,8-2,0 mm; il liquame viene immesso a una delle estremità, e la lenta rotazione e l'azione di spazzole raschianti agevolano il drenaggio del liquido verso il basso e il movimento del solido (sostanza secca tra il 12 e il 20%, Chiumenti *et al.*, 1993) verso l'altra estremità, da dove fuoriesce per gravità (Figura 7).

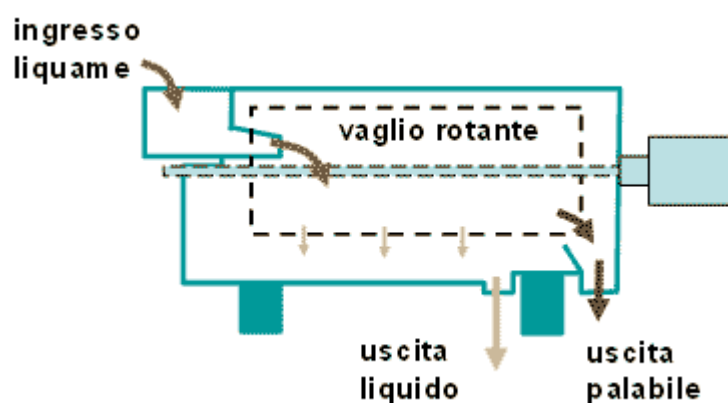


Figura 7 – Schema di vaglio rotativo (ERSAF, 2008)

Si prestano per migliorare la movimentazione dei liquami, in quanto riducono i problemi di intasamento nel successivo pompaggio, e come primo stadio di trattamenti volti alla gestione dell'azoto, più che per produrre solidi da destinare all'esportazione o al compostaggio. La capacità di lavoro varia tra 15 e 70 m³/h, la spesa energetica tra 0,02 e 0,15 kWh/m³ (Chiumenti *et al.*, 1993). Il costo si aggira tra 0,25 e 0,45 €/m³, di cui 0,15-0,35 per

l'ammortamento (ERSAF, 2008). Il grado di diffusione di queste attrezzature, allo stadio tecnico di maturità commerciale, è medio.

L'efficienza della vagliatura in termini di rimozione dell'azoto è chiaramente limitata dalla sua capacità di trattenere solo solidi grossolani; bisogna comunque tenere presente che una qualche quantità di sostanze disciolte rimane nel solido in virtù del suo contenuto di umidità elevato (Tabella 6).

	Volume	s.s.	N	P	Fonte
	%	%	%	%	
Vaglio statico (3,0 mm) su liquame suino		62	34	39	Møller <i>et al.</i> , 2000
Vagli statici su liquame suino		6 – 30			Chiumenti <i>et al.</i> , 1993
Vaglio statico (3,0 mm) su liquame bovino		56	49	49	Møller <i>et al.</i> , 2000
Vibrotaglio (0,5 mm) su liquame suino		17	5	3	Pieters <i>et al.</i> , 1999
Vibrotagli su liquame suino		15 – 58			Chiumenti <i>et al.</i> , 1993
Vibrotagli		fino a 70	5 - 50		ERSAF, 2008
Vagli rotativi a tamburo su liquame suino		5 – 30			Chiumenti <i>et al.</i> , 1993
Vagli rotativi a dischi su liquame suino		15 – 65			Chiumenti <i>et al.</i> , 1993
Vagli rotativi su liquame suino	5 - 10	20 – 35	5 - 15	10 - 17	ERSAF, 2008
Vagli rotativi su liquame bovino	15 - 25	30 – 40	25 - 35	25 - 40	ERSAF, 2008
In generale	3 - 5	20 – 25	4 - 7	8 - 12	Regione Piemonte, 2007

Tabella 6 – Percentuale di vari parametri separata nella frazione solida dopo vagliatura

2.3.4.4 Il separatore a cilindro rotante con rulli

Tecnicamente più elaborato rispetto ai vagli è il separatore cilindrico rotante con rulli. Come nei vagli rotativi, la separazione avviene attraverso le maglie di un cilindro rotante in acciaio inossidabile (diametro di 0,8-2,0 mm), ma il funzionamento è diverso: il liquame viene immesso sulla superficie del cilindro e, mentre il liquido percola per gravità, il solido passa tra due coppie di rulli pressori, formate ognuna da un rullo in gomma esterno alla parete del cilindro e da un controrullo interno. Passando tra i rulli il solido viene spremuto con ulteriore perdita di acqua, per poi venire staccato dalla superficie del cilindro mediante una lama fissa (Figura 8).



Figura 8 – Separatore a cilindro rotante con rulli (Regione Piemonte, 2007)

Il separatore deve essere installato in una posizione elevata per permettere agevolmente lo scarico e l'accumulo del solido in uscita. Una corretta manutenzione prevede regolari lavaggi, in genere eseguiti automaticamente al termine di ogni ciclo di funzionamento. Lo strumento ha una lunghezza di 1200-1400 mm, una larghezza di 1400-1600 mm, un'altezza di 1300-1500 mm, una potenza di 7-15 kW e una portata massima di 30-60 m³/h (Regione Piemonte, 2007); la portata effettiva può essere però nettamente inferiore, anche di soli 9-10 m³/h per liquami bovini (Chiumenti *et al.*, 1993). Si tratta di una macchina che separa i solidi grossolani, adatta per liquami con tenore di sostanza secca medio-alto, ad esempio liquami bovini. L'efficienza di separazione e la capacità di lavoro sono superiori rispetto ai vagli rotativi (Tabella 7).

	Volume	s.s.	N	P	Fonte
	%	%	%	%	
Liquame suino		20 - 35	5 - 15	10 - 17	Piccinini <i>et al.</i> , 2007
Liquame suino		25 - 35			Chiumenti <i>et al.</i> , 1993
Liquame bovino		25 - 35			Chiumenti <i>et al.</i> , 1993
Liquame suino	4 - 6	10 - 35	2 - 10	10 - 45	ERSAF, 2008
Liquame bovino	8 - 16	35 - 60	10 - 28	45 - 55	ERSAF, 2008
Liquame suino		9 - 36	2 - 10	9 - 47	Regione Piemonte, 2007
Liquame bovino		36 - 59	10 - 28	44 - 56	Regione Piemonte, 2007
In generale		28 - 40	8 - 15	30 - 42	Provolo <i>et al.</i> , 2008

Tabella 7 – Percentuale di vari parametri separata nella frazione solida dopo passaggio in separatore a cilindro rotante con rulli

Riguardo alla separazione dei metalli pesanti, lo zinco dei liquami suini viene rinvenuto nella frazione solida per il 2-12% e quello dei liquami bovini per il 15-27%, mentre il rame finisce nella frazione solida per il 3-14% (suini) e per il 13-20% (bovini); riguardo alle masse prodotte, da 1 m³ di liquame suino si ottengono dai 950 ai 990 l di liquido e dai 7 ai 40 kg di solido, mentre dalla stessa quantità di liquame bovino si ottengono dagli 820 ai 920 l di liquido e dagli 80 ai 160 kg di solido (Regione Piemonte, 2007). La frazione solida prodotta ha un contenuto in sostanza secca del 18-21% (Chiumenti *et al.*, 1993; Piccinini *et al.*, 2007), fino al 25-30% (ERSAF, 2008), un contenuto di N di 4,0-5,5 g/kg, un contenuto di P di 5,0-8,0 g/kg, una densità di 0,05-0,06 kg/L (Piccinini *et al.*, 2007).

I consumi energetici sono stati stimati in 0,3-1,2 kWh/m³, corrispondenti a 0,8-10 kWh/kg di N separato, per liquami suini, e in 0,4-1,8 kWh/m³, corrispondenti a 0,5-2,4 kWh/kg di N separato, per liquami bovini (Regione Piemonte, 2007); sono valori superiori rispetto a quelli di altri separatori, ma non elevati. Altrove sono peraltro riportati valori assai più bassi, di 0,05-0,10 kWh/m³ per liquami suini e di 0,10-0,15 kWh/m³ per liquami bovini (Chiumenti *et al.*, 1993). I costi complessivi oscillano tra 0,6 e 1,2 €/m³, di cui 0,3-0,9 di ammortamento e 0,3 di gestione (ERSAF, 2008): i costi di gestione sono in sostanza contenuti, quelli d'investimento possono dirsi medi. Considerando uno scenario con costi di concessione dei terreni al livello massimo nella situazione italiana (300 €/ha) e prelievo del separato solido a titolo gratuito da parte di terzi, è stata calcolata una convenienza all'acquisto per aziende oltre 540 tonnellate di peso vivo suino e oltre 180 tonnellate di peso vivo bovino (Regione

Piemonte, 2007); al di sotto di tali limiti dimensionali si può ricorrere a una gestione consortile o al contoterzismo, ai quali questa attrezzatura si presta abbastanza.

Le esigenze di manutenzione, anche se superiori rispetto ad altri separatori, non sono particolarmente alte. In definitiva si tratta di un macchinario, di completa maturità commerciale, che combina a un'efficienza non disprezzabile una certa facilità di inserimento in azienda, perlomeno nelle grandi. Tutto ciò concorre a un grado di diffusione medio nella zootecnia italiana.

2.3.4.5 Il separatore a compressione elicoidale

Un altro strumento basato sulla filtrazione è il separatore a compressione elicoidale, in cui la pressione ha un ruolo determinante. Il liquame viene fatto passare attraverso un tamburo cilindrico realizzato in barre di acciaio, con aperture di 0,25-1,50 mm, all'interno del quale ruota una coclea che comprime il materiale contro le pareti, favorendo il drenaggio del liquido e convogliando il solido verso un'estremità, da cui questo si allontana per gravità. Un contrappeso permette di regolare il grado di compressione, mentre un deflettore permette di regolare il flusso in uscita del separato solido (Figura 9).

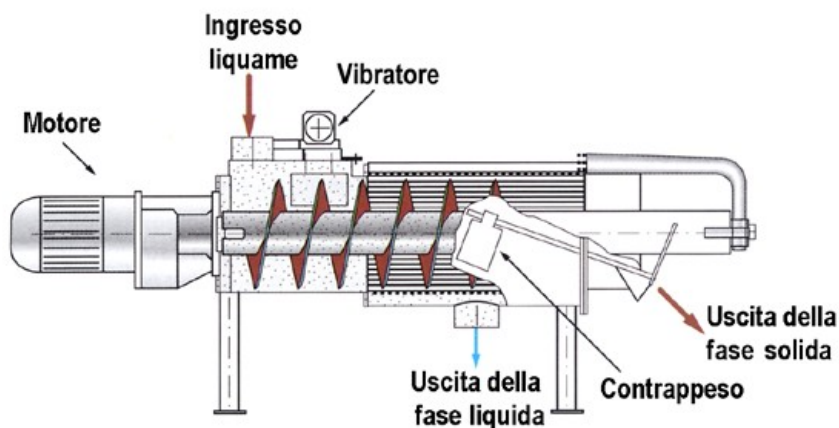


Figura 9 – Schema di separatore a compressione elicoidale (ERSAF, 2008)

Anche questa apparecchiatura va posta in posizione elevata. La lunghezza è di 2300-2500 mm, la larghezza di 800-1200 mm, l'altezza di 1500-1800 mm (Regione Piemonte, 2007). La potenza installata va da 4 a 18 kW. La portata massima è elevata, giungendo fino a 40 m³/h e oltre, anche fino a 70 m³/h in alcuni casi; ciò determina un limitato tempo di funzionamento giornaliero: con 30000 m³ di liquame all'anno il funzionamento alla portata massima è di sole 2 ore al giorno (ERSAF, 2008). La portata effettiva può risultare comunque porsi su valori molto inferiori, anche di 7-15 m³/h per liquami suini e di 10-15 per quelli bovini (Chiumenti

et al., 1993). La portata effettiva diminuisce se si aumenta il grado di compressione, riducendo in tal modo l'umidità del solido, mentre i rendimenti di separazione rimangono analoghi.

Durante le operazioni di separazione si ha un incremento di SRF, che è stato ascrivito a vari fenomeni: sedimentazione (Christensen & Dick, 1985); blocco dei pori dello strato solido che si forma sulla superficie vagliante da parte di piccole particelle (Sørensen *et al.*, 1995); compressione dello strato solido dipendente dal tempo (Christensen & Keiding, 2007). Peraltro la compressione assicura un solido con alta concentrazione di sostanza secca, spesso doppia rispetto a quella ottenibile con la semplice filtrazione per gravità (Møller *et al.*, 2000). L'aggregazione delle particelle potrebbe contribuire alla ritenzione di quelle piccole, ma di fatto l'effetto di ritenzione non è significativo, giacché la pressione spinge le particelle piccole attraverso le aperture (Hjorth *et al.*, 2010); risulta difficile trattenere particelle di diametro inferiore a 1 mm (Møller *et al.*, 2002). L'efficienza di separazione di N e P risulta inevitabilmente piuttosto limitata (Tabella 8).

	Volume	Massa	s.s.	N	P	Fonte
	%	%	%	%	%	
Liquame bovino (5,1 mm)		60	77	60		Menear & Smith, 1973
Liquame suino				35		Bilstad <i>et al.</i> , 1992
Liquame suino			26	11	7	Pieters <i>et al.</i> , 1999
Liquame suino		15	58	2	4	Thörneby <i>et al.</i> , 1999
Liquame suino (0,5-1 mm)		7	28	7	15	Møller <i>et al.</i> , 2000
Liquame suino (0,75-1 mm)		5	28	6	12	Møller <i>et al.</i> , 2000
Liquame bovino (0,75-1 mm)		3	14	4	7	Møller <i>et al.</i> , 2000
Liquame bovino (3 mm)		13	40	13	21	Møller <i>et al.</i> , 2000
Liquame bovino (1 mm)	10		46	5	3	Wu, 2007
Liquame suino			35 - 45			Chiumenti <i>et al.</i> , 1993
Liquame bovino			30 - 40			Chiumenti <i>et al.</i> , 1993
Liquame suino			7 - 57	1 - 16	11 - 74	Regione Piemonte, 2007
Liquame bovino			28 - 78	10 - 36	33 - 74	Regione Piemonte, 2007
Liquame suino	5 - 6		22 - 37	3 - 9	9 - 20	ERSAF, 2008
Liquame bovino	8 - 20		30 - 40	15 - 25	10 - 20	ERSAF, 2008
In generale			35 - 48	6 - 16	28 - 42	Provolo <i>et al.</i> , 2008

Tabella 8 – Percentuale di vari parametri separata nella frazione solida dopo separazione a compressione elicoidale

Riguardo alla separazione dei metalli pesanti nella frazione solida, lo Zn vi finisce per l'1-42% nel caso di liquami suini e per il 13-45% nel caso di bovini, mentre il Cu vi finisce per il 2-71% nel caso di liquami suini e per il 10-32% nel caso di bovini; riguardo alla distribuzione delle masse, da 1 m³ di liquame suino si ottengono 900-960 l di liquido e 30-100 kg di solido, mentre da 1 m³ di liquame bovino si ottengono 890-920 l di liquido e 120-200 kg di solido (Regione Piemonte, 2007).

Andando a vedere l'indice di concentrazione del solido, è stata calcolata nella frazione solida una concentrazione di sostanza secca superiore di 4,77-6,47 volte rispetto a quella del liquame grezzo, e una concentrazione di N 1,50-2,08 volte superiore (Møller *et al.*, 2002). Il tenore di sostanza secca nel solido risulta elevato, come già affermato, con valori generalmente del 25-30% (ERSAF, 2008), che possono anche raggiungere il 35% (Fabbri *et al.*, 2008), o il 38% (Chiumenti *et al.*, 1993); il contenuto di N è risultato oscillare tra 3,8 e 5,1 g/L (Møller *et al.*, 2000); la densità è risultata di 0,02-0,04 kg/L (Piccinini *et al.*, 2007). Nel liquido la concentrazione di sostanza secca solitamente è del 5-6% (Fabbri *et al.*, 2008).

I consumi energetici sono compresi tra 0,3 e 1,1 kWh/m³ (1,1-2,6 kWh/kg di N separato) per i liquami suini e tra 0,4 e 0,8 kWh/m³ (0,5-1,7 kWh/kg di N separato) per i liquami bovini (Regione Piemonte, 2007), valori sostanzialmente bassi, ancora più bassi secondo altre valutazioni che li indicano in 0,30-0,40 kWh/m³ per i liquami suini e in 0,25-0,40 kWh/m³ per i bovini (Chiumenti *et al.*, 1993). Il costo complessivo è stato stimato tra 0,6 e 1,2 €/m³, di cui 0,4-0,9 di ammortamento (ERSAF, 2008); di fatto non sono alti né i costi di investimento né quelli di gestione, limitati questi ultimi anche dalle elevate portate. È stata calcolata la convenienza economica all'acquisto per aziende che superano 230 tonnellate di peso vivo suino o circa 110 tonnellate di peso vivo bovino, nello scenario già citato (Regione Piemonte, 2007); per aziende più piccole si può ricorrere alla gestione consortile o al contoterzismo, ai quali l'apparecchiatura risulta idonea.

Il separatore a compressione elicoidale risulta particolarmente adatto quando si voglia ottenere un solido a basso contenuto di umidità (anche eventualmente per una successiva essiccazione, seguibile da combustione o meno); la combinazione con sistemi filtranti senza pressione applicata può consentire di sommare una buona efficienza di separazione e un'elevata concentrazione della sostanza secca, conseguendo così simultaneamente i due obiettivi principali della separazione solido-liquido. La necessità di manutenzione del separatore a compressione elicoidale è bassa e non serve ricorso a manodopera specializzata. Questo tipo di separatore, al livello tecnico di maturità commerciale, ha un grado di diffusione medio-alto nella zootecnia italiana, risultando forse il separatore più comune.

2.3.4.6 La centrifugazione

In un processo di sedimentazione aumentare la forza gravitazionale significa aumentare la velocità di deposizione delle particelle e quindi ridurre il tempo necessario, combinando in definitiva la buona efficienza di separazione tipica della sedimentazione con il superamento di uno dei suoi limiti principali: su questo principio si basa il meccanismo della centrifugazione. Esistono vari modelli di centrifughe, classificabili in orizzontali e verticali; in ambito zootecnico vengono solitamente usate centrifughe orizzontali. Si tratta di contenitori cilindrici che contengono un cestello forato di forma conica; tutta la macchina è sottoposta a un continuo movimento rotatorio, con il perno centrale che ruota a una velocità leggermente diversa da quella del cestello. Il liquame viene immesso a un'estremità e la forza centrifuga generata dalla rotazione lo separa in uno strato ad alta concentrazione di sostanza secca, che si accumula all'interno del cestello, e uno strato esterno liquido, in cui rimangono colloidali, sostanze organiche disciolte, sali. Il solido viene trascinato dal perno centrale verso la punta del cestello e scaricato all'esterno, mentre il liquido fuoriesce dalla parte opposta (Figura 10).

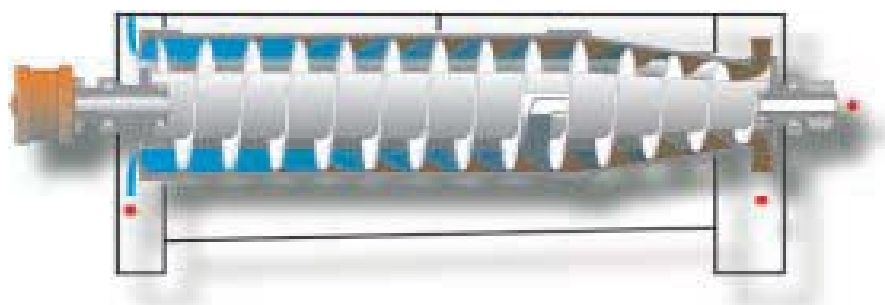


Figura 10 – Schema di centrifuga orizzontale (ERSAF, 2008)

La lunghezza della macchina è di 1900-2300 mm, la larghezza di 780-1100 mm, l'altezza di 1000-1300 mm; la potenza installata è di 7-12 kW, con velocità massima di rotazione di 5000-5500 giri/minuto (Regione Piemonte, 2007). La portata è estremamente variabile, potendo arrivare a più di 200 m³/h, permettendo di avere tempi di funzionamento giornaliero limitati; con una macchina di piccole dimensioni, con portata massima di 5 m³/h, che deve trattare 30000 m³ all'anno, il tempo di funzionamento giornaliero a tale portata è di 16 ore (ERSAF, 2008). È importante tarare correttamente la portata di alimentazione, in quanto una portata superiore a quella corretta inficia il processo; ciò vale particolarmente per liquami bovini densi. Le centrifughe atte a trattare liquami bovini hanno in genere una portata inferiore a confronto di quelle usate per reflui suini. Ridurre la portata di alimentazione significa del resto aumentare il tempo di ritenzione, con un grado di separazione più elevato,

ma anche costi superiori (Hjorth *et al.*, 2010). Un altro parametro che incide sul processo è rappresentato dalla velocità angolare: aumentandola aumenta il tenore in sostanza secca del solido: a 2560 g corrisponde una concentrazione del 40%; l'aumento non determina però un miglioramento dell'efficienza di separazione di N, P, K (Møller *et al.*, 2007b). Riguardo alla qualità del liquame da trattare, l'efficienza di separazione della sostanza secca aumenta all'aumentare del contenuto in sostanza secca (Hjorth *et al.*, 2010); entrambe sono più alte per il liquame bovino che non per quello suino. Si è ipotizzato che l'intenso movimento a cui sono sottoposte le particelle favorisca l'adesione di quelle più piccole a quelle più grandi, favorendo la sedimentazione; la diluizione attenuerebbe questo effetto (Sneath *et al.*, 1988). Un'elevata viscosità risulta però di ostacolo, potendo ridurre la velocità di sedimentazione delle particelle piccole (Hjorth, 2010). Un'alta concentrazione di sostanza secca migliora l'efficienza di separazione dell'azoto, in maniera più incisiva rispetto a quella del fosforo (Møller *et al.*, 2002). Va tenuto conto che la relazione tra sostanza secca del substrato ed efficienza di separazione varia tra i vari tipi di centrifughe. Su liquami sia suini che bovini è stata rilevata un'efficienza maggiore se i substrati venivano prima sottoposti a digestione anaerobica (Møller *et al.*, 2000).

La centrifugazione riesce a rimuovere solidi sia grossolani che fini, fino a un diametro minimo di 20-25 μm (Hjorth *et al.*, 2010); la percentuale di sostanza secca rimossa dal liquido è risultata molto vicina alla percentuale di particelle con diametro superiore ai 16 μm , identificabili con i TSS (Møller *et al.*, 2002). Il solido ottenuto è palabile, con un contenuto in sostanza secca tra il 15% (Regione Piemonte, 2007) e il 40% (ERSAF, 2008), N tra 7,0 e 11,0 g/kg, P tra 6,0 e 10,0 g/kg, massa volumica tra 0,1 e 0,2 kg/L (Piccinini *et al.*, 2007). Il liquido in uscita ha un rapporto N:P:K simile a quello richiesto dalle colture (Hjorth *et al.*, 2010). L'efficienza di separazione di N e P è elevata, in confronto alla maggior parte degli altri separatori (Tabella 9).

	Volume	Massa	s.s.	N	P	Fonte
	%	%	%	%	%	
Liquame suino (2050 g per 8 s)	3 - 15		47 - 57			Sneath <i>et al.</i> , 1988
Liquame suino		5 - 13	33 - 62	13 – 29	60 - 66	Møller <i>et al.</i> , 2002
Liquame bovino		12 - 21	55 - 65	27 – 49	78 - 82	Møller <i>et al.</i> , 2002

	Volume	Massa	s.s.	N	P	Fonte
	%	%	%	%	%	
Liquame suino codigerito con altri scarti		9 - 14	60 - 69	24 - 31	64 - 91	Møller <i>et al.</i> , 2002
Liquame bovino codigerito con altri scarti		10	54	24	52	Møller <i>et al.</i> , 2002
Liquame suino (1500 g per 600 s)			95		90	Vadas, 2006
Liquame bovino (1500 g per 600 s)			86		83	Vadas, 2006
Liquame suino	7 - 26		51 - 70	17 - 36	70 - 87	Møller <i>et al.</i> , 2007b
Liquame bovino	23		63	29	55	Møller <i>et al.</i> , 2007b
Liquame suino (con flocculanti)	5 - 18		54 - 87	16 - 54	72 - 91	Møller <i>et al.</i> , 2007b
In generale	14 ± 7		61 ± 16	28 ± 10	71 ± 14	Hjorth <i>et al.</i> , 2010
Liquame suino			50 - 75	20 - 35	60 - 70	Piccinini <i>et al.</i> , 2007
Liquame suino	3 - 10		31 - 70	9 - 26	60 - 84	ERSAF, 2008
Liquame bovino	12 - 20		54 - 69	20 - 29	76 - 94	ERSAF, 2008
In generale	10 - 20					Piccinini & Bonazzi, 2005
In generale			55 - 65	20 - 26	73 - 87	Provolo <i>et al.</i> , 2008

Tabella 9 – Percentuale di vari parametri separata nella frazione solida dopo centrifugazione

Sono state riscontrate efficienze di rimozione dell'azoto ammoniacale, inteso come $\text{NH}_4^+\text{-N}$, tra il 7 e il 28% (Møller *et al.*, 2007b). Riguardo ai metalli pesanti, il Cu passa nel solido per il 24-74% trattando liquami suini e per il 35-38% nel caso di bovini, mentre lo Zn passa nel solido per il 31-66% con liquami suini e per il 46-69% con liquami bovini; riguardo alla distribuzione delle masse, da 1 m³ di liquame suino si producono da 7 a 100 kg di solido e 890-990 l di liquido, mentre da 1 m³ di liquame bovino si producono 80-250 kg di solido e 720-930 l di liquido (Regione Piemonte, 2007). Riferendosi all'indice di concentrazione del solido, sono stati registrati valori di concentrazione di sostanza secca nel solido pari a 3,1-11,0 volte quella nel liquame grezzo e valori di concentrazione di N nel solido pari a 1,76-3,54 volte quella nel liquame grezzo (Møller *et al.*, 2002).

I consumi energetici sono stati stimati in 2,3-5,1 kWh/m³ per i liquami suini (corrispondenti a 3,7-14,8 kWh/kg di N separato) e in 4,3-6,7 kWh/m³ per i liquami bovini (6,2-9,1 kWh/kg di N separato) (Regione Piemonte, 2007). I costi complessivi di trattamento sono di 1,2-2,0 €/m³, di cui 0,75-1,60 €/m³ di ammortamento (ERSAF, 2008); con prezzi di concessione del suolo di 300 €/ha non si ha convenienza all'acquisto neanche per grandi aziende (Regione Piemonte, 2007), e la gestione consortile o tramite contoterzismo non appare agevole. Gli elevati costi d'investimento e di esercizio, uniti a necessità manutentive elevate, con periodici controlli e lavaggi prima e dopo ogni ciclo di funzionamento, benché non vi sia bisogno di manodopera specializzata, limitano l'applicazione delle centrifughe in campo zootecnico; commercialmente mature, queste macchine risultano avere un grado di diffusione medio-basso. Difficilmente è ipotizzabile un loro uso su tutto il volume di reflui prodotto dall'azienda, piuttosto possono essere adatte a trattare i fanghi in uscita da impianti di trattamento biologico, rendendoli palabili e contenendo i volumi; peraltro il trattamento biologico rimuove i tensioattivi organici, fastidiosi per la centrifugazione come per la sedimentazione (Burton, 2007).

2.3.4.7 La nastropressatura

La nastropressatura è un'operazione di separazione basata sulla filtrazione con applicazione di pressione. Si tratta di un trattamento in continuo in cui il refluo, tramite una bandella, viene distribuito in maniera uniforme su un nastro poroso semipermeabile in movimento. Nella prima parte del percorso (zona a gravità) il refluo viene semplicemente trasportato dal nastro, perdendo gran parte dell'acqua, che filtra attraverso il nastro. Successivamente il nastro piega verso il basso (zona a scivolo), lasciando cadere il pannello solido, che si ribalta su un secondo nastro e si rompe perdendo ulteriore acqua. Il percorso del solido prosegue sul

secondo nastro, che si avvicina progressivamente al primo (zona a cuneo) esercitando una leggera pressione, con altra perdita di liquido. Il doppio nastro scorre successivamente tra rulli posti alternatamente sui due lati (zona a pressione alternata); i primi due rulli sono forati e sono i più grandi, il diametro dei successivi decresce progressivamente. La pressione in questa zona è forte e crescente e si verifica scorrimento interno nello strato solido compresso, facilitando così uno sgrondo aggiuntivo. Al termine del percorso i nastri si separano e il solido viene staccato mediante una lama; i nastri subiscono un lavaggio ad alta pressione (400-600 kPa) tramite appositi ugelli e vengono rimandati a raccogliere nuovo influente. Il centraggio dei nastri viene assicurato da gruppi pneumatici dotati di sensori (Figura 11).

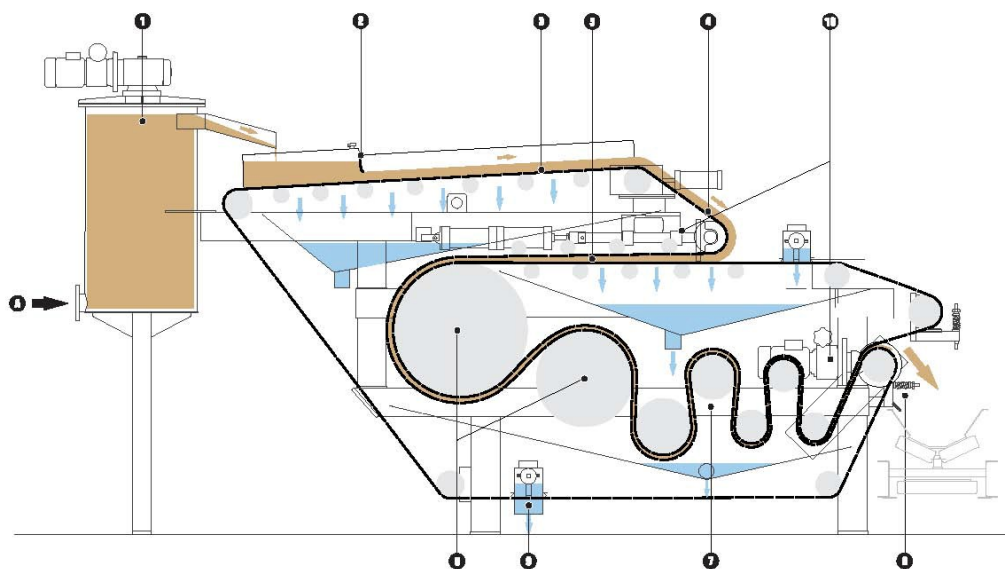


Figura 11 – Schema di nastropressa (ERSAF, 2008)

La nastropressa, che non ha capacità di lavoro elevate, per le sue caratteristiche non può trattare reflui troppo diluiti, al di sotto del 3% di sostanza secca (ERSAF, 2008); di solito si rende necessaria l'aggiunta di polielettroliti. Si riescono a separare solidi grossolani e fini, producendo un solido palabile, con sostanza secca generalmente tra il 20 e il 30%, ma con possibilità di raggiungere il 70% (ERSAF, 2008). Le efficienze di rimozione sono consistenti (Tabella 10).

	Massa	s.s.	N	P	Fonte
	%	%	%	%	
Liquame suino	17,50				Møller <i>et al.</i> , 2000
Liquame bovino	19,00				Møller <i>et al.</i> , 2000
In generale		50 – 70	20 – 35	60 – 80	Provolo <i>et al.</i> , 2008

Tabella 10 – Percentuale di vari parametri separata nella frazione solida dopo nastropressatura

I costi si pongono tra 2,9 e 4,2 €/m³, di cui 1,3-2,7 rappresentati dall'ammortamento (ERSAF, 2008). Si tratta di costi elevati, che rendono difficilmente proponibile l'attrezzatura per trattare il complesso dei liquami aziendali; più appropriato potrebbe risultare l'uso su fanghi di depurazione, come nel caso della centrifugazione, per renderli palabili e ridurne i volumi, in vista di una successiva valorizzazione agronomica. Lo sviluppo tecnico è al grado di maturità commerciale, ma la diffusione nella zootecnia italiana rimane scarsa.

2.3.4.8 Altre tecniche di separazione solido-liquido

I separatori fin qui citati sono quelli che hanno una qualche concreta applicazione in campo zootecnico. Altri tipi sono stati proposti, senza trovare per il momento diffusione. Per liquidi con basse quantità di solidi sospesi si possono usare sistemi di filtrazione spinta, ad esempio tramite teli filtranti con pori di diametro di 20-50 µm (0,020-0,050 mm), ma anche fino a 10 µm, al limite dimensionale superiore della separazione con membrane. Nelle macchine denominate filtropresse l'applicazione di una pressione facilita la filtrazione, altrimenti faticosa. Anche in questo caso può essere trattenuta parte delle particelle di grandezza inferiore a quella dei pori, attraverso la formazione di uno strato solido sulla superficie filtrante, che le imprigiona; la formazione di questo strato può essere aiutata dall'utilizzo di materiale come sabbia fine. Questi sistemi filtranti possono rimuovere gran parte dei colloidi, ma non garantiscono una completa rimozione dei batteri, né tantomeno dei virus, avendo questi ultimi un diametro da 0,05 a 0,5 µm (Burton, 2007).

I filtri a base di suolo (soil filters), oltre a rimuovere gran parte dei solidi sospesi, rimuovono tutte le forme azotate tranne l'azoto ammoniacale, che viene ossidato a NO₃⁻ e finisce nell'effluente lisciviato (Martinez, 1997); trattengono inoltre i metalli pesanti, che chiaramente però vi rimangono accumulati (L'Herroux *et al.*, 2007); riescono infine a trattenere quasi completamente i microrganismi (del resto filtri a sabbia sono usati in

trattamenti di purificazione dell'acqua), anche in questo caso con conseguente accumulo. In particolare, campioni del liquido lisciviato in seguito all'applicazione di liquame suino hanno mostrato assenza di *Escherichia coli* (Lam *et al.*, 1993); per i virus l'effetto è meno pronunciato (Turner & Burton, 1997).

Si possono da ultimo citare i tubi geotessili filtranti, in grado di separare solidi grossolani e fini (Provolo *et al.*, 2008); per adesso soltanto sperimentati a livello di impianti pilota, hanno una capacità di 50-5000 m³; il liquido ne percola per gravità, mentre il solido rimane concentrato fino al 25-30% di sostanza secca.

2.4 La filtrazione con membrane

2.4.1 Aspetti generali

Quando la filtrazione diviene estremamente spinta, impiegando aperture di diametro inferiore a 10 µm, si entra nell'ambito della separazione a membrane. Il principio di base rimane analogo rispetto alla separazione solido-liquido, trattandosi sempre di allontanamento di acqua con mezzi meccanici, ma i concetti ingegneristici, le finalità specifiche, la qualità dei prodotti ottenuti sono sensibilmente differenti. Tra l'altro, a differenza della separazione solido-liquido, la separazione attraverso membrane è una tecnica nuova per il settore zootecnico, e ancora in fase di messa a punto. La tecnologia deriva dall'ambito industriale, dove fu introdotta nei primi anni '60 principalmente per la desalinizzazione delle acque; si è poi espansa in settori come l'industria alimentare, la quale è giunta ad assorbire il 20-30% del mercato delle membrane (Daufin *et al.*, 2001). L'applicazione al trattamento delle acque reflue si sta affermando negli ultimi anni, spinta dalla regolamentazione sempre più stringente in materia di inquinamento e favorita dal calo dei costi della tecnologia. In campo zootecnico siamo di fronte alle prime applicazioni su scala reale, qualcuna anche in Italia.

Il livello di separazione ottenibile varia a seconda del tipo di impianto, soprattutto in relazione alla dimensione dei pori; i solidi con dimensione maggiore del loro diametro vengono trattenuti, quelli con dimensioni minori vengono trattenuti parzialmente, contribuendo a creare uno strato solido sulla superficie della membrana. La configurazione applicata in ambito zootecnico è generalmente cross-flow, con l'influente che scorre parallelamente alla superficie della membrana; in questo modo solo una parte del liquido vi filtra attraverso come permeato, mentre i solidi e la restante parte del liquido vengono trattenuti come concentrato; se la configurazione fosse dead-end, con flusso perpendicolare alla superficie, in breve tempo si formerebbe un denso accumulo di solidi sulla membrana (Figura 12).

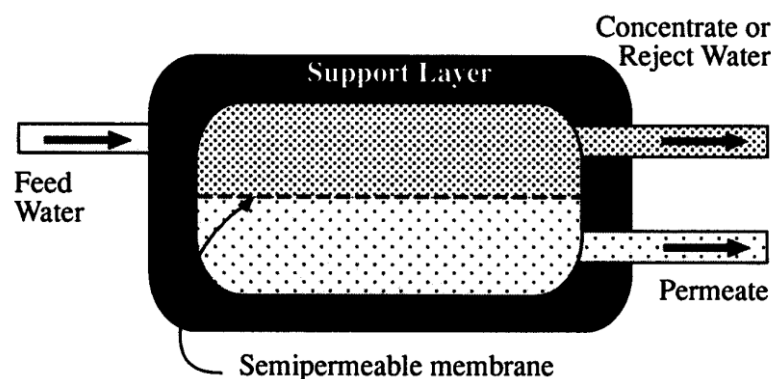


Figura 12 – Schema di filtrazione tramite osmosi inversa (Powell & Black, 1990)

Ciononostante l'elevata concentrazione di solidi sospesi rimane un problema che rappresenta uno dei limiti tecnici principali per l'applicazione su matrici di origine zootecnica, la presenza delle quali di materiali abrasivi derivati dalla lettiera (ad esempio sabbia) può inoltre danneggiare le membrane. La tecnologia può essere applicata su liquami bovini e suini, ma occorre che questi siano preventivamente trattati, perlomeno rimuovendo gran parte dei solidi sospesi e possibilmente decomponendo parzialmente la sostanza organica; si parla in sostanza di un'operazione avanzata di finissaggio, stadio finale di una catena di trattamento spesso complessa e costosa. Questa in genere prevede: una fase iniziale di digestione anaerobica, la quale tra l'altro migliora il flusso attraverso le membrane (Bilstad *et al.*, 1992); uno stadio di separazione solido-liquido; un trattamento biologico del chiarificato, in genere basato sulla nitrificazione-denitrificazione, che permette flussi più elevati e migliori fattori di concentrazione, riducendo al contempo il decremento di flusso nel tempo, il tempo di trattamento, i costi operativi (Fugere *et al.*, 2005); infine l'impiego delle membrane. La ricerca sta cercando di escludere il trattamento preventivo di nitrificazione-denitrificazione, ad esempio attraverso impianti con vibrazione delle membrane per facilitare il flusso (Piccinini *et al.*, 2007); l'obiettivo è quello di porre il sistema a membrane subito a valle di un'adequata separazione solido-liquido, come si è già fatto su percolato di discarica (Piccinini *et al.*, 2007).

2.4.2 Problematiche applicative

In ogni caso, anche in presenza di pretrattamenti idonei, lo sporcamento e intasamento delle membrane (fouling), incidenti più su nanofiltrazione e osmosi inversa che su microfiltrazione e ultrafiltrazione, rimangono una questione da affrontare in modo appropriato, in quanto strettamente legata alla riduzione del flusso attraverso la membrana. Il flusso è stato osservato ridursi bruscamente all'inizio della filtrazione, per poi decrescere lentamente a un tasso costante; in particolare del liquame fresco ha mostrato un decremento di flusso più accentuato

rispetto a liquame più vecchio, fenomeno che potrebbe essere spiegato proprio con un maggiore contenuto in proteine (successivamente degradate) e conseguente maggior fouling (Fugere *et al.*, 2005). Il flusso può essere espresso in base al modello delle resistenze in serie (Masse *et al.*, 2007):

$$J_v = \frac{\Delta P}{\eta_p(R_m + R_{rev} + R_{irrev})}$$

in cui J_v indica il flusso transmembrana, ΔP la pressione transmembrana, η_p la viscosità dinamica del permeato, R_m la resistenza intrinseca della membrana, R_{rev} la resistenza dovuta al fouling reversibile, R_{irrev} la resistenza dovuta al fouling irreversibile. In una formulazione alternativa (Cheryan, 1998) la resistenza totale è data dalla somma di R_m , resistenza intrinseca della membrana, R_s , resistenza che rappresenta le specifiche interazioni tra membrana e soluti, ad esempio adsorbimento delle macromolecole, anche in assenza di flusso (Nikolova & Islam, 1998), e R_f , resistenza dovuta al fouling. Se si tratta di osmosi inversa ΔP viene sostituito da $\Delta P - \Delta \pi$ (ossia la pressione effettiva), essendo $\Delta \pi$ la pressione osmotica.

Il fouling reversibile è rappresentato dalla polarizzazione della concentrazione e dalla formazione di uno strato solido di accumulo. La polarizzazione consiste in un'alta concentrazione di macromolecole sulla superficie della membrana, fino a raggiungere una consistenza gelatinosa che aggiunge resistenza idraulica. Lo strato solido che si forma all'interfaccia filtrante può essere soggetto a compattamento in seguito a incremento della pressione (Rouvet *et al.*, 1998). Questo fouling è reversibile in quanto può essere rimosso attraverso un lavaggio con acqua. Il fouling irreversibile è dato dall'adesione di materiale alla membrana, dal restringimento e dall'intasamento dei pori. La restrizione dei pori può d'altra parte aumentare l'accumulo dello strato solido e del gel (Bourgeois *et al.*, 2001). Il fouling irreversibile può essere parzialmente rimosso attraverso una pulizia delle membrane che non preveda il loro distacco dall'impianto (CIP, Clean-In-Place), con metodi chimici o termochimici.

Oltre a essere distinto in reversibile e irreversibile, il fouling può essere classificato secondo la sua origine in inorganico, organico e biologico. Il fouling inorganico è legato alle alte concentrazioni ioniche che si creano in prossimità della membrana, con conseguente saturazione e precipitazione di sali. Questo tipo di fouling è dominante nei reattori biologici a membrana (MBR, Membrane BioReactor) di tipo anaerobico, dove agiscono sostanze largamente presenti nei reattori anaerobici, ossia Ca , Mg , PO_4^{3-} , NH_4^+ (Wrigley *et al.*, 1992); la precipitazione di struvite (fosfato esaidrato di ammonio e magnesio, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) è comune negli MBR. Al di là degli MBR, componenti molto diffusi del fouling inorganico sono CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , silice (Schäfer *et al.*, 2005); mentre la deposizione di

CaCO_3 può essere limitata abbassando il pH, altri sali, tra cui i solfati citati, non possono essere controllati mediante l'aggiustamento del pH (Darbi *et al.*, 2003). In genere la pulizia chimica con acidi ad alte temperature è efficace nel rimuovere il fouling inorganico (Zhang *et al.*, 2007). Mentre il fouling organico è legato all'accumulo sulla membrana di sostanze contenute nel refluo trattato, il fouling biologico (biofouling) dipende dallo sviluppo sulla membrana di batteri e talvolta funghi (Schäfer *et al.*, 2005); nel caso del biofouling la causa diretta dell'impedimento al flusso potrebbe essere l'accumulo di sostanze polimeriche extracellulari (EPS, Extracellular Polymeric Substances) prodotte dai microrganismi (Van der Bruggen *et al.*, 2008).

La pulizia delle membrane assume dunque un'importanza cruciale: oltre al lavaggio controcorrente con acqua in pulsazione, efficace per la rimozione del fouling reversibile (Fugere *et al.*, 2005), si possono utilizzare prodotti chimici di vario tipo, spesso da combinare per sommare i loro diversi meccanismi d'azione. I prodotti più utilizzati sono agenti acidi e agenti basici. I primi dissociano i sali nella matrice organica aiutando a dissolverla (Xing *et al.*, 2003). I secondi sono essenziali per rimuovere il fouling organico e i colloidi inorganici rivestiti di materiale organico (Schäfer *et al.*, 2005), e ad alte temperature possono spezzare i legami tra la membrana e il materiale incrostante e favorire la solubilizzazione delle proteine (Cheryan, 1998). Altri agenti di pulizia impiegabili sono: l'EDTA, che aumenta la solubilità di ioni metallici quali Ca, Mg, Mn, Fe, distaccandoli dai complessi organo-metallici (Zhang *et al.*, 2007), e che è risultato efficace contro il fouling da sostanza organica naturale (Hong & Elimelech, 1997); gli enzimi, che solubilizzano la matrice organica (Poele & van der Graaf, 2005), ma possono essere applicati solo in condizioni moderate per specifici polisaccaridi da biofouling (Van der Bruggen *et al.*, 2008); il cloro, efficace in caso di intasamento dei pori con sostanza organica, ma non raccomandabile per membrane polimeriche, specialmente con superfici poliammidiche (Cheryan, 1998); sostanze biocide, che aggrediscono le membrane dei microrganismi collegati al biofouling (Van der Bruggen *et al.*, 2008).

La pulizia presenta anche degli effetti collaterali. I lavaggi con acidi e con basi richiedono il raggiungimento di valori di pH spesso oltre i limiti di resistenza della membrana, per cui il tempo di contatto deve essere limitato (Van der Bruggen *et al.*, 2008). La pulizia chimica e termochimica in ogni caso, specialmente se frequente, tende a lungo andare a danneggiare le membrane e a ridurne la vita utile. La pulizia delle membrane e la loro sostituzione incidono in modo significativo sui costi. Inoltre il liquido residuo dalla pulizia, contenente residui rimossi e prodotti chimici, rappresenta un rifiuto, di piccolo volume, ma non agevolmente riutilizzabile o smaltibile.

I problemi connessi al fouling e alle conseguenze della pulizia sulle membrane si manifestano soprattutto a lungo termine, e quindi le prove finora svolte su reflui zootecnici, generalmente di breve durata, danno poche indicazioni in merito. A breve termine si è riscontrata una sostanziale capacità di recupero del flusso attraverso l'uso di acido nitrico (HNO_3) abbinato a un detergente alcalino (Bilstad *et al.*, 1992), o anche usando solo un detergente alcalino (Thörneby *et al.*, 1999). L'utilizzo di idrossido di sodio (NaOH) seguito da acido fosforico (H_3PO_4) si è comunque dimostrato più efficace rispetto al solo utilizzo di acido solforico (H_2SO_4) (Zitomer *et al.*, 2005). È stato riscontrato un recupero del 24% del flusso originale dopo trattamento con NaOH (contro il biofouling) e dell'89% dopo un successivo passaggio di acido cloridrico (HCl) contro il fouling inorganico (Lee *et al.*, 2001). Una pulizia effettuata solo con NaOH ha permesso recuperi di flusso dal 97 al 102%, con prestazioni migliori a valori di pH del substrato più bassi, i quali riducono la precipitazione inorganica (Masse *et al.*, 2008). L'importanza del fouling irreversibile è stata ritenuta sostanzialmente trascurabile in uno studio in cui per la pulizia è stata adottata una sequenza comprendente lavaggio con detergente specifico, ricircolo di acqua, pulizia fisica (scrubbing) con una palla di spugna e risciacquo (Fugere *et al.*, 2005). In uno studio sull'osmosi inversa a scala di laboratorio i valori di R_s sono rimasti nello stesso ordine di grandezza di R_m , e in assenza di R_f il decremento di flusso è stato attribuito prevalentemente all'aumento della pressione osmotica; a scala semicommerciale il fouling è stato ritenuto responsabile di parte del declino del flusso, ridottosi all'86% al termine del ciclo di concentrazione e riportato al 94% tramite ammollo in acqua delle membrane e quasi al 100% dopo pulizia alcalina (Masse *et al.*, 2010). Una prova durata 135 giorni senza pulizia chimica si è risolta nella deposizione di fouling difficile da rimuovere; del resto la formazione di fouling irreversibile non è stata completamente evitata neppure con una pulizia settimanale con HNO_3 , e per membrane già incrostate precedentemente una pulizia settimanale anziché mensile non ha apportato apparenti benefici (Zhang *et al.*, 2007).

Oltre al problema rappresentato dal fouling, occorre tenere presente il fatto che la progressiva concentrazione del liquido porta a un parallelo incremento della pressione osmotica in senso opposto al flusso. Un altro limite tecnico è costituito dalla relazione inversa che esiste tra il fattore di concentrazione (Concentration Factor, CF), esprimibile come

$$CF = \frac{V_i}{V_f}$$

in cui V_i è il volume iniziale dell'influente e V_f il volume finale del concentrato, e la qualità del permeato: di fatto è difficile ottenere insieme un'elevata concentrazione dei nutrienti in un volume limitato e un permeato altamente puro.

La qualità dei prodotti finali è d'altro canto importante per determinarne le potenziali destinazioni. Il concentrato, che rappresenta in genere dal 30 (Chiumenti, 2008) al 60% (Provolo *et al.*, 2008) del volume iniziale (ma si può giungere anche al 23%, Pieters *et al.*, 1999) e ha un tenore di sostanza secca fino al 10-15% (Regione Piemonte, 2007), potrebbe trovare impiego come fertilizzante, in considerazione dell'elevata concentrazione di nutrienti, e in effetti questo sarebbe l'uso che ne consentirebbe la massima valorizzazione. Questa possibilità richiede di essere adeguatamente esplorata attraverso prove di campo; l'elevata concentrazione salina può rappresentare un forte limite, senza considerare che vi finiscono gli eventuali residui di sostanze usate per prevenire le incrostazioni e di acidi usati per abbassare il pH. Assai dubbia appare quindi la possibilità di commercializzare questo prodotto, che rischia anzi di dover essere gestito come rifiuto. Alternative di utilizzo potrebbero essere l'uso come fonte di energia (Pieters *et al.*, 1999), previa essiccazione, e l'impiego come lettiera per gli animali (Zitomer *et al.*, 2005), che permetterebbe un risparmio sull'acquisto di materiali dall'esterno, ma richiede matrici digerite microbiologicamente e disidratate, con bassa presenza di coliformi fecali e in generale di patogeni, oltre che bassi valori di NH_3 e BOD (Biological Oxygen Demand) per limitare la crescita batterica. Per quanto riguarda l'altro prodotto, ossia il permeato, è assai difficile ottenere un'assenza totale di contaminanti e sembra improbabile poterlo scaricare in corpi idrici; occorrerebbero livelli di purezza il cui ottenimento è economicamente gravoso, quando tecnicamente possibile (Masse *et al.*, 2007). Dunque occorre depurarlo ulteriormente, oppure trovargli impieghi che possono consistere nell'irrigazione o, se il trattamento è molto spinto, nel lavaggio dei ricoveri o addirittura, una volta neutralizzato e disinfettato, nell'abbeverata del bestiame (Thörneby *et al.*, 1999). Un post-trattamento utile, in caso di presenza eccessiva di azoto ammoniacale, è l'innalzamento del pH oltre 10, reso facile dalla minima capacità tampone, con cattura dell'ammoniaca emessa in un filtro (Thörneby *et al.*, 1999). Chiaramente ogni trattamento aggiuntivo comporta costi ulteriori, ragion per cui sarebbe ottimale riuscire a trovare un utilizzo per il permeato tal quale.

2.4.3 Prestazioni e costi

L'efficienza dei sistemi a membrane nel rimuovere solidi e nutrienti, cioè nel trattenerli nel concentrato, può raggiungere valori molto elevati, oltre il 98% per i solidi, oltre il 96,5% per l'azoto, oltre il 99% per il fosforo (ERSAF, 2008). Occorre comunque precisare che la gran parte degli studi fin qui eseguiti ha riguardato liquami piuttosto diluiti, con contenuti di azoto

ammoniacale totale (TAN, Total Ammoniacal Nitrogen, comprensivo di NH_3 e NH_4^+) inferiori a 1,3 g/L (Masse *et al.*, 2008).

Sui costi di trattamento, vista la fase ancora pionieristica di sviluppo, non ci sono ancora indicazioni molto precise; al di là del fatto che il recupero di acqua realizzabile andrebbe tenuto in considerazione laddove i suoi prezzi stanno aumentando, i costi rimangono per il momento proibitivi per il contesto zootecnico, e quantificabili tra i 6 e i 12 €/m³ (ERSAF, 2008).

In definitiva la filtrazione con membrane in ambito zootecnico presenta ancora notevoli necessità di indagine e adattamento. Rimangono da esplorare più approfonditamente gli effetti del pretrattamento e le relazioni tra caratteristiche del substrato, parametri operativi e prestazioni; altri obiettivi di studio sono l'identificazione precisa dei principali tipi di fouling e l'elaborazione di strategie di pulizia, la definizione di precisi bilanci di massa che tengano conto delle perdite di azoto per volatilizzazione di NH_3 (spesso non trascurabili), la valutazione del valore fertilizzante del concentrato e dell'impiegabilità del permeato. Non bisognerebbe poi dimenticare un accertamento della reale innocuità dei materiali usati per la nanofiltrazione e l'osmosi inversa, di cui non si può al momento garantire l'assenza di tossicità (Hillie & Hlophe, 2007).

Venendo alle diverse tecniche, oltre a microfiltrazione, ultrafiltrazione, nanofiltrazione e osmosi inversa, che applicano una pressione di varia entità e sono distinte tra loro anzitutto in base alla dimensione dei pori, va citata l'elettrodialisi, in cui avviene trasporto di ioni, sotto l'azione di potenziale elettrico, attraverso una serie di membrane semipermeabili, alternatamente catione-selettive e anione-selettive. L'applicazione di questa tecnica ai reflui zootecnici è limitata dal rapido e intenso fouling dovuto a colloidi organici che non vengono neanche rimossi dai trattamenti biologici convenzionali, e dal fatto che si riescano a rimuovere soluti ionici ma non molecole organiche neutre o il colore, come avviene invece nei processi a membrana in pressione (ERSAF, 2008).

2.4.4 I sistemi di filtrazione con membrane

2.4.4.1 La microfiltrazione

Nella microfiltrazione il diametro dei pori della membrana varia da 0,1 µm a un limite superiore individuato a 2 (Tchobanoglous *et al.*, 2002), 5 (Masse *et al.*, 2007), o 10 (Baker, 2004) µm. La pressione operativa è di 100-180 kPa, abbastanza bassa visto che non c'è in gioco una rilevante pressione osmotica da superare. Del resto, essendo la formazione di uno strato solido sulla membrana e il fouling fattori limitanti, aumentare la pressione oltre tali

valori non aumenta significativamente il flusso transmembrana, flusso che può raggiungere un valore massimo di $160 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, ma che a lungo termine tende ad assestarsi su valori di 10-40 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (Hjorth *et al.*, 2010). Aumentare il flusso in ingresso può aumentare il flusso transmembrana riducendo lo spessore dello strato solido, ma a velocità superiori a circa 2 m/s ciò diventa economicamente sconsigliato (Owen *et al.*, 1995). L'aumento di temperatura del substrato oltre +50°C aumenta il flusso transmembrana, ma aumenta anche gli odori, peggiora la qualità del permeato, diminuisce il CF (da 5 a 2,5 con un aumento del flusso del 25%) (ERSAF, 2008). Si sono ottenuti comunque CF di 10,5 (Pieters *et al.*, 1999). In 50 giorni di operazione è stato registrato un decremento del flusso fino al 19%, effettuando controllavaggi ogni 10 minuti; l'accumulo di uno strato solido ha causato il 95% della resistenza totale (Lee *et al.*, 2001). Il trattamento di effluenti da digestione anaerobica apporta grandi quantità di solidi fini che possono attraversare le membrane o bloccare i pori (Masse *et al.*, 2007). Le membrane microfiltranti sono realizzate solitamente in materiali polimerici oppure ceramici: le membrane ceramiche sono più resistenti all'abrasione, ai prodotti chimici, alle alte temperature, avendo quindi una maggiore durata; consentono anche flussi maggiori, ma sono più fragili, voluminose e costose (Pieters *et al.*, 1999).

La microfiltrazione permette una buona rimozione dei TSS (che possono essere rimossi in modo quasi totale, Pieters *et al.* 1999), compresi i colloidi, e dei batteri, potendo trattenere complessivamente il 75% della sostanza secca (Masse *et al.*, 2007). L'efficienza di rimozione dell'azoto è intorno al 50%, quella del fosforo intorno all'85% (Provolo *et al.*, 2008).

2.4.4.2 L'ultrafiltrazione

Nell'ultrafiltrazione il diametro dei pori va da 0,1 μm a un limite inferiore individuato a 0,01 (Tchobanoglous *et al.*, 2002), 0,05 (Baker, 2004) o 0,001 (Masse *et al.*, 2007) μm . La pressione anche in questo caso non ha bisogno di essere molto elevata, arrivando al massimo a 800 kPa (Hjorth *et al.*, 2010); è più alta quanto più i pori sono piccoli (Baker, 2004). Applicando una pressione di 100-210 kPa sono stati ottenuti flussi tra i 10 e i 40 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (in media 15-20), considerando 8 come il minimo accettabile, con valori superiori per reflui pretrattati biologicamente (Fugere *et al.*, 2005); è stato possibile ottenere anche flussi più elevati, di 40-80 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (Zitomer *et al.*, 2005) e anche, lavorando a 20-70 kPa, di 100 (Zhang *et al.*, 2007). In quest'ultimo caso il flusso si è però ridotto a 5-10 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ durante i primi 2 mesi di operatività, e si è stabilizzato su questi valori nei successivi 4 mesi. In uno studio in cui si è raggiunto un valore massimo di flusso di 16 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, e con lavaggio con il permeato ogni 5 minuti, il declino del flusso è stato del 25% in un periodo di 70 giorni (du

Preez *et al.*, 2005). Sono stati ottenuti CF di 2,2-4,0 (Fugere *et al.*, 2005), certamente non elevati, ma tipici di reflui ad alto carico (Belhocine *et al.*, 1998). Le membrane ultrafiltranti possono anche essere accoppiate a reattori biologici, ad esempio in digestori anaerobici in termofilia (TADU, Thermophilic Anaerobic Digester with Ultrafilter), dove membrane di tipo ceramico in titanio hanno resistito alle alte temperature ($55\pm 2^{\circ}\text{C}$) e a una pulizia chimica aggressiva, venendo però abrase dalla sabbia di lettiera, durante il trattamento per oltre 5 mesi di reflui di bovine da latte (Zitomer *et al.*, 2005).

In una prova a scala di laboratorio con pori di diametro di circa $0,01\ \mu\text{m}$ si è avuta una rimozione completa dei solidi sospesi e quasi completa dei coliformi (fino a meno di 10 CFU, Colony-Forming Units), mentre i valori di COD (Chemical Oxygen Demand) non sono stati abbattuti in modo drastico e l'azoto misurato come TKN (Total Kjeldahl Nitrogen) è stato ridotto da 1800 a 900 mg/L (Fugere *et al.*, 2005). L'igienizzazione offerta dall'ultrafiltrazione appare buona, considerando che il diametro minimo dei batteri è di circa $0,1\ \mu\text{m}$ (Fugere *et al.*, 2005) e il loro tasso di rimozione è alto, e anche parte dei virus viene trattenuta (Burton, 2007). L'ultrafiltrazione può di fatto permettere una ritenzione completa della sostanza secca (Masse *et al.*, 2007). L'ultrafiltrazione offre un trattamento più spinto rispetto alla microfiltrazione e il suo abbinamento con successiva osmosi inversa rappresenta l'opzione più comunemente proposta, nell'ambito delle tecnologie che utilizzano membrane, per l'applicazione su liquami zootecnici.

2.4.4.3 La nanofiltrazione

Nella nanofiltrazione il diametro dei pori è tra $0,001\ \mu\text{m}$ (1 nm) e $0,01\ \mu\text{m}$ (Tchobanoglous *et al.*, 2002); può anche essere definita come processo intermedio tra osmosi inversa e ultrafiltrazione che trattiene molecole di dimensione dell'ordine di 1 nm (Eriksson, 1988). Vengono trattenuti soluti con peso molecolare superiore a 200-400 Da; la pressione applicata è più elevata che nei metodi precedenti, da 350 a 3000 kPa (Hjorth *et al.*, 2010). Oltre al meccanismo di filtrazione, qui entrano in gioco fenomeni di diffusione molecolare, come nell'osmosi inversa. Introdotta negli ultimi anni '80 soprattutto per combinare addolcimento e rimozione di sostanze organiche nel trattamento dell'acqua, la nanofiltrazione ha poi conosciuto una notevole espansione sia nella potabilizzazione dell'acqua, potendo rispondere adeguatamente a necessità specifiche come la rimozione di arsenico, pesticidi, interferenti endocrini e altri prodotti chimici e la parziale desalinizzazione (Van der Bruggen *et al.*, 2008), sia in altri campi, quali l'industria chimica, farmaceutica e alimentare; tra l'altro può essere

impiegata per scopi di frazionamento oltre che di purificazione, ad esempio per la separazione di peptidi.

I flussi risultanti sono maggiori rispetto all'osmosi inversa, con pressioni applicate minori. La nanofiltrazione riesce a trattenere, fino a un certo punto, anche ioni di peso molecolare inferiore a 200-400 Da, come Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ ; il rigetto di sali varia tra il 20 e il 98% (Masse *et al.*, 2007), e la ritenzione degli ioni monovalenti è inferiore a quella degli ioni polivalenti (Van der Bruggen *et al.*, 2008). Su liquami zootecnici è stata riscontrata un'efficienza di rimozione del 54% di NH_4^+ (Masse *et al.*, 2007), ma il basso peso molecolare dei sali dei nutrienti presenti nei liquami limita comunque l'efficacia della tecnica, e su questi substrati l'applicazione è stata molto limitata; l'osmosi inversa offre prestazioni nettamente superiori.

2.4.4.4 L'osmosi inversa

Nell'osmosi inversa, conosciuta anche come iperfiltrazione, i pori hanno diametro inferiore a 0,001 μm , cioè 1 nm (Tchobanoglous *et al.*, 2002). Come nella nanofiltrazione, i fenomeni di diffusione molecolare acquistano importanza. Il meccanismo su cui si basa questa tecnica è quello dell'osmosi, che avviene naturalmente laddove due soluzioni a diversa concentrazione siano separate da una membrana semipermeabile che lasci passare le molecole di solvente ma non quelle di soluto: si verifica un passaggio netto di solvente dalla soluzione meno concentrata a quella più concentrata fino al raggiungimento di uguale concentrazione. Applicando una pressione in senso opposto, che superi la pressione osmotica che si genera spontaneamente, si può invertire il fenomeno e far passare il solvente nella soluzione più diluita (permeato), concentrando ulteriormente l'altra (concentrato). Dovendo sopravvivere la pressione osmotica, la pressione applicata deve essere notevole, in genere da 3,5 a 6,5 MPa, ma si possono raggiungere i 150 MPa usando membrane appositamente progettate (Hjorth *et al.*, 2010). Queste caratteristiche rendono possibile in linea teorica la rimozione delle sostanze organiche con peso molecolare superiore a 100 Da e dei sali disciolti, con un grado di rimozione effettiva dei sali disciolti tra il 95 e oltre il 99% (Masse *et al.*, 2007); l'osmosi inversa può trattenere elementi quali Ca, Mg, Na, F, Cl (Powell & Black, 1990). Si tratta quindi di un sistema applicabile alla potabilizzazione e alla desalinizzazione dell'acqua, disponibile anche in versioni economiche e, all'incirca dal 1980, per applicazioni domestiche; i livelli di rimozione dei soluti del 99% che si possono raggiungere possono addirittura abbassare la concentrazione dei minerali al di sotto delle soglie minime fissate dall'Organizzazione Mondiale della Sanità per l'acqua potabile (Hillie & Hlophe, 2007). Con

l'osmosi inversa si rende possibile tra l'altro rimuovere nitriti, nitrati e la frazione non biodegradabile del COD, compiti che difficilmente possono essere assolti da altre tecniche di separazione che fanno uso di membrane.

Le membrane impiegate sono realizzate in acetato di cellulosa, triacetato di cellulosa, resine poliammidiche aromatiche, combinazioni dei precedenti materiali; i materiali più comuni sono acetato di cellulosa e resine poliammidiche. Tutti questi polimeri risentono della degradazione per invecchiamento, dell'attacco da parte di agenti chimici, dell'intasamento dei pori causato da certi minerali. Per un corretto svolgimento del processo è essenziale che il refluo subisca un pretrattamento adeguato, come separazione meccanica o sedimentazione seguite da un trattamento di filtrazione spinta, che può includere anche l'uso di membrane ultrafiltranti, microfiltranti o per l'elettrodialisi. Un pretrattamento idoneo permette l'utilizzo di configurazioni delle membrane meno costose, come quelle a spirale. Queste, particolarmente sensibili alla presenza di particelle di grosse dimensioni, sono in genere dotate di prefiltri che impediscono alle particelle di diametro superiore a 1-10 μm di entrare; le configurazioni tubulari sono più resistenti in tal senso, ma le alte pressioni in gioco limitano la tolleranza ai solidi abrasivi, come sabbia o peli animali, che possono graffiare o perforare le membrane (Masse *et al.*, 2007). L'utilizzo di flocculanti può facilitare le fasi preliminari di separazione, ma la loro presenza nell'influente all'osmosi inversa può causare fouling irreversibile (Masse *et al.*, 2007). L'osmosi inversa può risultare adeguata per trattare reflui molto diluiti, come urine, acque di lavaggio delle stalle e acque reflue di mungitura (Thörneby *et al.*, 1999). In quanto a post-trattamenti, eventuali materiali organici che filtrano sono facilmente assorbiti su carboni attivi.

Il flusso transmembrana, così come accade nella nanofiltrazione, è influenzato, oltre che dal fouling, dalla pressione osmotica, che cresce progressivamente durante il processo di concentrazione, cosicché flussi iniziali che possono raggiungere i $65 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ si riducono in modo graduale fino quasi ad azzerarsi (Hjorth *et al.*, 2010). L'aumento della pressione aumenta il flusso, ma riduce la qualità del permeato in termini di COD, azoto totale, TAN e potassio (ERSAF, 2008); anche l'aumento della temperatura incrementa il flusso (Thörneby *et al.*, 1999), mentre un alto contenuto di solidi disciolti nel substrato lo diminuisce (Powell & Black, 1990). Con liquami provenienti da digestione anaerobica si sono ottenuti flussi maggiori che con liquami freschi (Bilstad *et al.*, 1992). Sono stati raggiunti fattori di concentrazione pari a 10 (Zhang *et al.*, 2004), ma anche di soltanto 2 (Mondor *et al.*, 2008). Del resto ad alti fattori di concentrazione l'alto contenuto in sali dei liquami può esercitare una pressione osmotica elevata, che rende difficile il processo (Masse *et al.*, 2010).

La carica elettrica dei soluti assume un ruolo importante nella loro ritenzione, in quanto in generale i soluti carichi vengono trattenuti più facilmente; in particolare certe membrane poliammidiche, a valori di pH sotto il loro punto isoelettrico, sviluppano una carica positiva (Tang *et al.*, 2007). Ciò esercita una netta influenza sulla rimozione dell'azoto nella sua forma ammoniacale, essendo questa presente in soluzione come ammoniaca libera neutrale, NH_3 , e come catione ammonio, NH_4^+ . Quest'ultimo è più facilmente trattenuto grazie alla carica positiva e al fatto che forma complessi con anioni quali HCO_3^- , PO_4^{3-} , forme ionizzate dei VFA (Masse *et al.*, 2008); al contrario NH_3 , molecola peraltro molto piccola, dal peso molecolare di 17 Da, diffonde attraverso le membrane e volatilizza facilmente. Di conseguenza, se la ritenzione di NH_4^+ complessato oscilla tra 80 e 98%, quella di NH_3 non complessato si attesta tra il 10 e il 40% (Masse *et al.*, 2007). La volatilizzazione di ammoniaca è un altro fattore da tenere in considerazione: in una prova di laboratorio a 21-24°C non si è riusciti a concentrare l'azoto ammoniacale oltre 13 g/L, con probabile volatilizzazione di quello in eccesso, visto che il 21,2% dell'ammoniaca non è stato rintracciato nei prodotti finali (Mondor *et al.*, 2008); in un impianto a scala pilota oltre il 15% dell'azoto non è stato recuperato (Thörneby *et al.*, 1999).

La ripartizione del TAN tra le sue due forme dipende da un equilibrio chimico acido-base (Masse *et al.*, 2007):

$$\frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_a$$

in cui K_a rappresenta la costante di equilibrio, uguale a $5,5 \cdot 10^{-10}$ mol/L per NH_3 anidra diluita in acqua a +25°C. I fattori fondamentali che incidono su quest'equilibrio sono il pH, in quanto abbassandolo si sposta l'equilibrio verso NH_4^+ , e la temperatura, che influisce sull'equilibrio acido-base (Snoeyink & Jenkins, 1980):

$$\ln \left[\frac{K_{a1}}{K_{a2}} \right] = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

in cui ΔH è il cambiamento di entalpia per l'equilibrio $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (52,0 kJ/mol), R la costante universale dei gas ($8,31 \cdot 10^{-3}$ kJ·mol⁻¹·K⁻¹), T la temperatura in Kelvin. Oltre a spostare l'equilibrio acido-base verso NH_3 , un'elevata temperatura sposta l'equilibrio di solubilità di NH_3 verso la fase gassosa, determinandone volatilizzazione, alla quale non è invece sottoposto NH_4^+ . Un incremento di temperatura da +10°C a +60°C circa ha portato la frazione presente come NH_3 da 0,36 a 9,12% del TAN (Bilstad *et al.*, 1992). Appare dunque importante, nonostante l'aumento di flusso che conseguirebbe all'aumento di temperatura, limitare quest'ultimo, che avviene in misura non trascurabile nel pompaggio e nel ricircolo del liquido all'interno dei sistemi di trattamento.

Il controllo del pH può essere effettuato attraverso l'acidificazione del substrato, in genere con HNO_3 , H_2SO_4 , H_2S . La quantità di acido necessaria è determinata da diversi fattori. Da un lato bisogna considerare che l'equilibrio acido-base è influenzato anche dalla forza ionica della soluzione: nell'intervallo di pH tipico dei liquami suini (tra 6,5 e 8,5), la percentuale di TAN presente come NH_3 è di 0,02-2,37% in liquame suino diluito (soluzione a elevata forza ionica), di 0,12-10,8% in acqua (Masse *et al.*, 2007); ciò significa che nei liquami non occorre abbassare il pH quanto si farebbe in acqua, e di conseguenza il fabbisogno di acido è minore. Dall'altro lato occorre tenere conto dell'elevata capacità tampone del liquame, che eleva il fabbisogno. I pretrattamenti influenzano il fabbisogno di acido: una filtrazione preliminare in forma di nanofiltrazione o primo stadio di osmosi inversa innalzano il pH fin oltre 8,5, aumentando il fabbisogno; la digestione anaerobica aumenta l'alcalinità dovuta al bicarbonato, aumentando il fabbisogno per raggiungere il valore di pH di 6,5, ritenuto ottimale per la ritenzione del TAN (Masse *et al.*, 2008). L'aggiunta di acido non può essere eccessiva, anche in considerazione degli effetti negativi che può avere. Aggiungere acidi significa infatti aumentare la pressione osmotica e la concentrazione di solidi totali disciolti (TDS, Total Dissolved Solids): l'aggiunta di HNO_3 per abbassare il pH di liquame digerito in anaerobiosi da 8,08 a 6,95 ha aumentato i TDS del 39% (Masse *et al.*, 2007). La migliore ritenzione della sostanza secca può d'altra parte compensare il suo aumento. Inoltre l'acidificazione tende a peggiorare la ritenzione del COD, perché ha un effetto sui VFA (che ne rappresentano una parte) opposto a quello sul TAN: rendendoli meno ionizzati, permette loro di passare più agevolmente attraverso le membrane (Masse *et al.*, 2007). Superiore al 98% a pH 8, la rimozione del COD è scesa a circa il 96% a pH 4 (Bilstad *et al.*, 1992); nel permeato sono state riscontrate concentrazioni di COD di 5 mg/L a pH 8,2 e di 15 mg/L a pH 6,2 (Pieters *et al.*, 1999); a pH di 4,91 e 4,61 si sono evidenziate rese di rimozione dei VFA inferiori rispetto a pH più alti (Masse *et al.*, 2008). Riguardo a nutrienti diversi da N, nell'ultimo studio citato l'acidificazione ha leggermente migliorato la rimozione del K, rimasta comunque sempre oltre il 98%, e non ha mostrato nessuna chiara influenza su quella del P, sempre superiore al 99,5%. Infine si ricorda la già citata utilità dell'acidificazione nel ridurre il fouling inorganico.

Durante la concentrazione il passaggio preferenziale di NH_3 rispetto a NH_4^+ attraverso le membrane provoca la formazione di ulteriore NH_3 nel concentrato nel tentativo di ripristinare l'equilibrio tra le due forme; questo fenomeno è però controbilanciato dall'aumento della forza ionica con la progressiva concentrazione, che tende invece a ridurre la frazione non ionizzata (Masse *et al.*, 2007).

A fronte di una rimozione della sostanza secca quasi totale e di valori di rimozione di numerosi elementi (K, P, Ca, Mg, Zn, Fe, Cu, Na, Cl, Mn) normalmente superiori al 90%, la rimozione dell'azoto assume valori abbastanza variabili in base alle condizioni operative, con possibilità comunque di ottenere valori superiori al 90% di TAN rimosso.

2.5 L'evaporazione

2.5.1 Aspetti generali

Rimanendo sempre nell'ambito di processi che allontanano l'acqua riducendo il volume, oltre alla separazione meccanica è possibile impiegare un trattamento di tipo termico che faccia evaporare, almeno parzialmente, l'acqua contenuta nei reflui. Tecnologie di disidratazione sono applicate ormai da lungo tempo nella gestione dei reflui avicoli: un trattamento a 800-1000°C li porta in pochi minuti a tenori di umidità pari o inferiori al 15%, permettendo a valle la cubettatura e l'insaccamento per la commercializzazione come fertilizzante; queste attrezzature hanno elevate capacità di lavoro, ma anche forti consumi energetici, quantificabili in non meno di 6-8 kg equivalenti di gasolio per portare 100 kg di prodotto dal 50% al 15% di umidità (Chiumenti, 2001). L'alto fabbisogno energetico rappresenta un limite ancora maggiore per l'applicazione di tecniche evaporative sui liquami, essendo in questo caso superiore la quantità d'acqua da far evaporare; per ogni tonnellata di acqua evaporata è stato calcolato un elevato consumo energetico di 670 kWh (Hjorth *et al.*, 2010). Un'applicazione fattibile consiste nella semplice riduzione di massa del liquido chiarificato, che può seguire un trattamento di nitrificazione-denitrificazione, così da avere un contenimento dei volumi che riequilibri la concentrazione di N; per un trattamento del genere è stata quantificata una spesa energetica di 15-16 kWh/m³, cioè 1,8-2,0 €/m³, nelle condizioni climatiche della pianura Padana (Chiumenti & Chiumenti, 2008).

Un elemento cruciale nel rendere sostenibile un trattamento del genere è costituito dall'accoppiamento con la digestione anaerobica, con conseguente possibilità di sfruttare e valorizzare l'energia termica prodotta dalla cogenerazione; esistono comunque anche alcuni impianti non supportati da reattori anaerobici. Il ruolo della digestione anaerobica appare imprescindibile quando si voglia raggiungere una disidratazione spinta dei liquami, volta a ottenere un prodotto semisolido o solido, possibilmente da valorizzare come fertilizzante. Sono state proposte differenti tecniche con tali finalità, perlopiù ancora a livello sperimentale, anche se qualche impianto a scala reale è già stato realizzato, anche in Italia. Queste tecniche possono essere applicate su liquami tal quali o sulle frazioni derivanti dalla separazione solido-liquido, la solida o la liquida a seconda della tecnologia in oggetto.

Particolare attenzione va posta ai vapori e gas emessi, i quali, oltre al vapore acqueo, possono contenere forti quantità di ammoniaca che si volatilizza durante il processo ad alta temperatura; in tal caso i vapori non possono essere immessi in ambiente, se non previo trattamento, ad esempio lavaggio acido che permetta di trattenere l'ammoniaca legandola ad anioni; in genere si usa acido solforico, producendo solfato d'ammonio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, potenzialmente impiegabile come fertilizzante. I vapori possono d'altra parte giocare un ruolo importante nel bilancio energetico del processo: condensandoli si può recuperare energia, mentre inviandoli a un altro evaporatore come flusso riscaldante si può ottenere una catena di evaporatori in serie. In una catena di questo tipo il flusso di vapore si muove verso evaporatori che operano a una temperatura progressivamente inferiore; se si tratta di contenitori chiusi in cui si raggiunge l'ebollizione, questi possono essere fatti lavorare a pressioni progressivamente inferiori, che permettono appunto di raggiungere l'ebollizione a temperature via via minori; il flusso del liquame, il cui punto di ebollizione si innalza al crescere della concentrazione di sostanza secca, avviene controcorrente rispetto al flusso del vapore. L'evaporazione multistadio determina un aumento dei costi di investimento, ma diminuisce i costi energetici rispetto alla monostadio. Esperienze industriali hanno mostrato la fattibilità economica di una sequenza tra 3 e 6 evaporatori; con l'evaporazione multistadio si può ottenere una riduzione di volume del 92% con 120-130 kWh per 1000 kg di substrato (Hjorth *et al.*, 2010).

Tra le varie proposte tecniche, oltre alla concentrazione sottovuoto che verrà esaminata nel dettaglio, si ricorda l'essiccazione su nastri forati movimentati e ventilati, che dispongono il refluo su un'ampia superficie evaporante; questi sistemi devono essere posti all'interno di strutture chiuse con captazione dell'aria esausta e sistema di abbattimento dell'ammoniaca (Figura 13).



Figura 13 – Essiccazione su nastro mobile (Fabbri *et al.*, 2008)

In una catena di trattamento integrata che è stata sviluppata, proponibile più per una gestione consortile che non per singole aziende, una fase iniziale di evaporazione a gorgogliamento con insufflazione di aria a 80-85°C è seguita da miscelazione con il solido preliminarmente separato e l'essiccato finale, compostaggio della miscela ed essiccazione su nastri, fino a raggiungere il 70-75% di sostanza secca (Fabbri *et al.*, 2008). Come fonti di energia per i vari sistemi è stato proposto l'utilizzo, oltre che della cogenerazione basata sul biogas, di cogenerazione che utilizza olio vegetale, dell'energia solare, del calore animale recuperato dai fabbricati zootecnici.

2.5.2 La concentrazione sottovuoto

Nella concentrazione sottovuoto il liquame viene portato a ebollizione in contenitori chiusi a pressioni inferiori a quella atmosferica. Abbassare la pressione significa abbassare il punto di ebollizione, consentendo di allontanare acqua operando a temperature nettamente inferiori a 100°C. Ciò permette di salvaguardare la qualità del substrato e di non decomporre vari composti organici che altrimenti produrrebbero sostanze volatili. Oltre che a ridurre i volumi, questa tecnica si presta a recuperare e concentrare determinate sostanze contenute nella matrice immessa. Si tratta di una tecnologia che ha trovato diverse applicazioni industriali, tra le quali alcune nell'industria agroalimentare, dove può contribuire a risolvere problemi di gestione di eccedenze produttive (ad esempio tramite la produzione di latte in polvere) o di reflui particolarmente inquinanti, come il siero di latte. Alcune prove di laboratorio hanno permesso di recuperare dal siero proteine di alta qualità con una buona purificazione del

distillato, a costi ragionevoli (Altieri *et al.*, 2003). Altri reflui di origine agroalimentare su cui il sistema è stato testato sono i reflui di frantoio, esattamente acque di vegetazione, caratterizzate da limitata biodegradabilità (Vitolo *et al.*, 1999) e sanse umide: queste ultime in uno studio hanno dato risultati migliori rispetto alle acque di vegetazione (Barbari *et al.*, 2005). La tecnica è stata sperimentata anche su reflui di altra origine, quali quelli dalla produzione della polpa di legno (Nilsson & Strand, 1994), quelli dalla produzione di carta (McKeough & Fagernäs, 1999), il percolato di discarica (Marks *et al.*, 1994; Birchler *et al.*, 1994), reflui con concentrazioni di sostanza organica e solidi sospesi minori rispetto ai liquami zootecnici. Su questi ultimi si rende necessaria una preliminare separazione che rimuova parte dei solidi sospesi, altrimenti si forma una matrice poco scorrevole (Panvini *et al.*, 2009). La concentrazione sottovuoto degli effluenti zootecnici è perlopiù a livello sperimentale, anche se è già stato sviluppato un processo industriale denominato VALPUREN, per trattare liquami suini sottoposti a digestione anaerobica, con l'utilizzo di concentrato e distillato come fertilizzanti. Un impianto di trattamento di liquami suini tramite concentrazione in grado di trattare 110 Gg all'anno è stato avviato già nel 2001 in Spagna.

Gli evaporatori solitamente proposti per le applicazioni zootecniche sono reattori chiusi, che permettono regolazione di pressione, attraverso una pompa del vuoto, e temperatura, e limitano le emissioni di sostanze volatili; sono dotati di agitatore e adatti a lavorare liquidi viscosi o pastosi, comunque non oltre il 20-25% di sostanza secca (Panvini *et al.*, 2009). Il ciclo di lavoro è discontinuo oppure semicontinuo, modalità quest'ultima in cui viene mantenuto un volume costante di substrato, mentre lo scarico avviene in un'unica operazione alla fine del ciclo. Un limite di questa configurazione sta nell'alto rapporto tra volume e superficie riscaldante, che aumenta all'aumentare delle dimensioni; ciò determina un'elevata differenza di temperatura tra vettore riscaldante (in genere vapore in condensazione) e substrato riscaldato, e una bassa velocità di evaporazione. Uno scambiatore di calore di vario tipo, dalla semplice vasca con intercapedine ai più sofisticati scambiatori a fascio tubiero o a piastre, trasmette al contenitore il calore, il quale causa l'evaporazione dell'acqua; il vapore viene raccolto in un condensatore dove passa allo stato liquido cedendo calore e producendo il distillato (Figura 14).

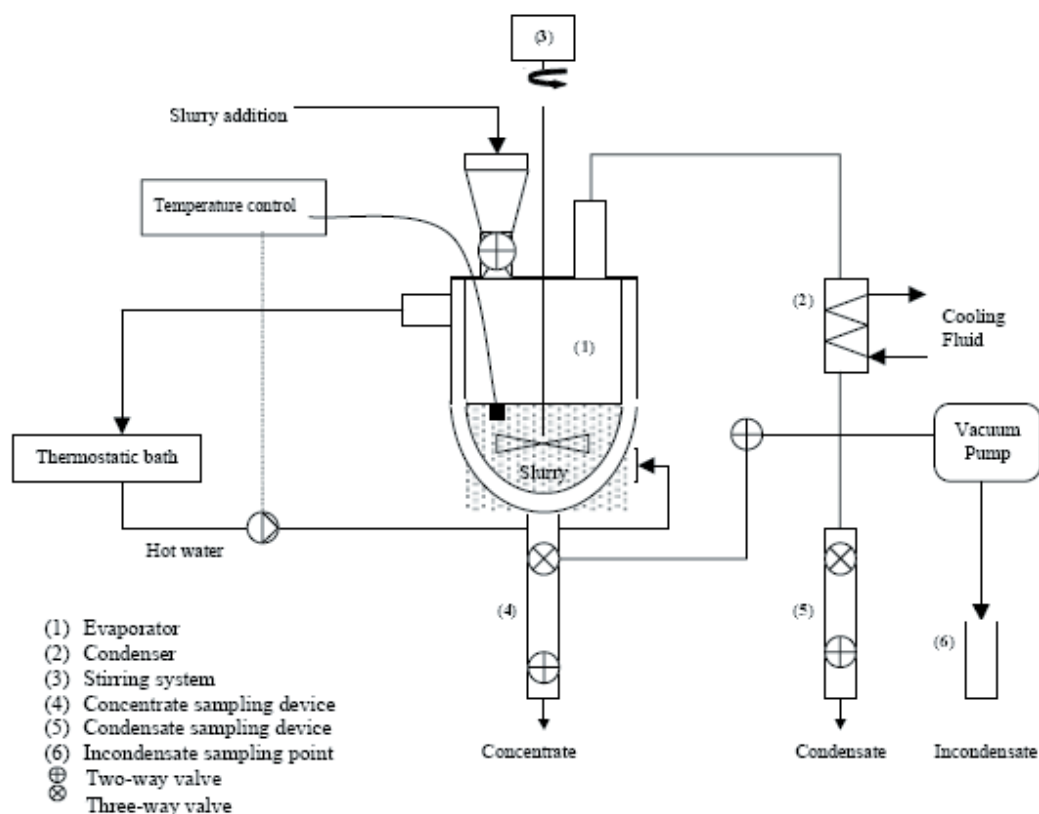


Figura 14 – Schema di evaporatore sottovuoto (Panvini *et al.*, 2009)

Un problema di rilievo sta nel fatto che, anche alle basse temperature applicate (da +35 a +60°C), si verifica volatilizzazione di alcune sostanze, principalmente NH_3 e composti organici semplici quali i VFA. In base agli equilibri acido-base precedentemente descritti, aggiustamenti del pH possono permettere di regolare la forma chimica sia dell'ammoniaca che dei VFA. L'azione sul pH ha però effetti opposti sui due componenti: l'ammoniaca tende a essere maggiormente presente in forma libera, e quindi volatile, quanto più il pH è alto, mentre i VFA tendono a essere maggiormente presenti in forma non ionizzata e volatile a pH bassi. Considerando valori estremi, a pH 4 l'1% di NH_3 e il 75% di acido acetico (CH_3COOH), uno dei principali VFA, vanno a finire nel distillato, mentre a pH 10 vi si ritrovano il 93% di NH_3 e l'1% di CH_3COOH (Panvini *et al.*, 2009). Occorrono quindi un processo a due fasi oppure un trattamento preliminare. Quest'ultimo può essere rappresentato dalla digestione anaerobica, che degrada la sostanza organica volatile. In una prova a scala di laboratorio in cui sono stati concentrati liquame suino fresco e digerito confrontando i risultati, il COD è risultato associato a VFA per il 27% nel liquame fresco, e solo per l'1,5% nel digestato; anche se la percentuale di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ trasferito nel distillato è risultata più alta per il digestato, la percentuale di COD trasferito è risultata nettamente minore (Bonmatí *et al.*, 2003). Oltre ai VFA la digestione anaerobica degrada anche altri composti organici volatili

(VOC, Volatile Organic Compound), che, a differenza dei VFA, non potrebbero essere trattiene agendo sul pH, in quanto non ionizzabili; di conseguenza la sostanza organica che rimane nel substrato in concentrazione è rappresentata principalmente da composti a bassa degradabilità e volatilità, scarsamente suscettibili di andare a inquinare il distillato. La digestione anaerobica assume in definitiva un ruolo chiave come trattamento preliminare, non solo in termini di fornitura dell'energia necessaria, ma anche in termini di prestazioni del processo e di qualità dei prodotti ottenuti, nonché in termini di consumi di acido per la regolazione del pH.

L'acidificazione, effettuata in genere con acido solforico, risulta necessaria in ogni caso per trattenere l'azoto ammoniacale, che a un pH di 5-6 risulta completamente ionizzato; prove effettuate a scala di laboratorio hanno mostrato come, mentre a un pH inferiore a 6,5 l'85% circa dell'azoto totale sia rimasto nel concentrato, al pH naturale di 8,4 oltre il 50% di N sia passato nel distillato già allo stadio del 33% di massa evaporata (Panvini *et al.*, 2009). La quantità di acido necessaria è legata al potere tampone del liquame, dovuto a diverse componenti: carbonio inorganico (TIC, Total Inorganic Carbon), presente come CO_2 , HCO_3^- , H_2CO_3 ; VFA; TAN; fosfati. In particolare l'alcalinità totale (TALK, Total ALKality) è composta dall'alcalinità legata ai bicarbonati e da quella legata ai VFA (Georgacakis *et al.*, 1982). La TALK può essere innalzata nel liquame digerito dallo sviluppo di CO_2 , ma l'alcalinità dovuta ai VFA viene abbattuta. Mentre l'alcalinità parziale (PALK, Partial ALKality), legata soprattutto ai bicarbonati, è risultata simile nel liquame suino fresco e digerito, e quindi le quantità di acido necessarie per abbassare il pH fino a 6 sono risultate analoghe, abbassare il pH fino a 5 e 4 ha richiesto dosi minori nel digestato (Bonmatí & Flotats, 2003). Nello stesso studio sono stati osservati un crollo immediato del pH dopo l'aggiunta di H_2SO_4 e un successivo rialzo (dovuto a solubilizzazione dei solidi, volatilizzazione dei VFA, diminuzione del COD), mostrando la necessità di un controllo sensibile del pH, nonché un incremento di pH nel concentrato che mostra la necessità di un'aggiunta continuata di acido. È estremamente importante individuare una dose equilibrata di acido, che sia efficace nel trattenere l'azoto senza divenire eccessiva, giacché l'acido rappresenta un costo e va ad alterare le caratteristiche del concentrato. Anche usando digestato possono di fatto servire quantità elevate, dell'ordine di 3-3,3 kg di H_2SO_4 per m^3 di liquame (Panvini *et al.*, 2009). Nel concentrato rimane anche l'eventuale antischiuma usato in certi casi per evitare trascinamento di refluo nel distillato.

Salvaguardare la qualità del substrato è importante, considerando quelli che sono gli obiettivi del processo, ossia produrre da un lato un prodotto in cui si concentrano l'azoto e altri

nutrienti (il concentrato), possibilmente da valorizzare come fertilizzante, e dall'altro lato un prodotto assimilabile il più possibile ad acqua depurata (il distillato). Di fatto la gestione dei prodotti può però non essere così semplice. Il concentrato non può essere essiccato completamente: delle varie forme di acqua presenti (libera, capillare, di superficie, legata chimicamente) viene rimossa la prima soltanto (Bonmatí & Flotats, 2003); la concentrazione finale di sostanza secca ottenibile con reflui zootecnici si colloca tra il 20 e il 25% (Have & Chiappini, 1993). Per avere una totale stabilizzazione occorrerebbero trattamenti successivi, quali essiccazione o compostaggio. Con tenori di sostanza secca grosso modo nell'intervallo indicato, il concentrato ottenuto in prove di laboratorio è stato caratterizzato da concentrazioni di TKN tra 18,1 e 41,2 g/kg, di P tra 4,1 e 6,9 g/kg, di K tra 24,3 e 78,5 g/kg (Bonmatí & Flotats, 2003). Il distillato difficilmente riesce a raggiungere livelli di purezza tali da consentire lo scarico in corpi idrici, e, a meno di depurarlo ulteriormente, devono essergli trovate destinazioni alternative, come nel caso del permeato da membrane. Nello stesso studio vi sono state misurate concentrazioni di TAN di 172 ± 8 (partendo da liquame suino digerito) e 679 ± 73 (da liquame suino fresco) mg/L, e di COD fino a 491 ± 26 (digerito) e 8262 ± 434 (fresco) mg/L, con pH di $7,5 \pm 0,2$ (digerito) e di $5,5 \pm 0,1$ (fresco). Segnalando la difficoltà di recuperare tutto il concentrato dal reattore, sul quale tende ad aderire, e quindi di calcolare precisi bilanci di massa, in queste prove l'azoto totale è rimasto nel concentrato per l'80-86%. Va anche puntualizzato che in questo lavoro sperimentale è stato recuperato il gas non condensato, in cui sono state rintracciate concentrazioni di TAN, VFA, COD simili a quelle del distillato; ciò indicherebbe che la condensazione non riesce a recuperare tutte le sostanze emesse, e potrebbe essere necessario integrare con un trattamento supplementare, ad esempio un biofiltro.

Il consumo energetico è legato soprattutto all'energia termica necessaria, quantificata in 1,56 (per processo a due stadi) e 1,11 (tre stadi) MJ per kg di acqua evaporata, mentre il consumo di energia elettrica è riferito principalmente alla movimentazione della massa; il fabbisogno energetico complessivo oscilla tra 1000 e 1500 MJ/m³ di liquame (Panvini *et al.*, 2009). I costi, derivando per l'85% dall'energia termica, variano considerevolmente in base alla disponibilità di questa a costo zero (con cogenerazione da biogas ad esempio): in base appunto alla disponibilità o meno di energia da cogenerazione, sono stati elaborati due scenari. Nel primo, svantaggioso, i costi complessivi si collocano tra 27 e 37 €/m³ (improponibili per l'ambito zootecnico), così ripartiti: 1,94-2,32 per l'energia elettrica, 1,50-1,65 per l'acido solforico, 23,68-33,27 per l'energia termica; nel secondo, vantaggioso, i costi

complessivi sono di 2,6-3,0 €/m³ (ridotti di una decina di volte): 1,09-1,31 per l'energia elettrica, 1,50-1,65 per l'acido (Panvini *et al.*, 2009).

2.6 Lo strippaggio

Oltre ai trattamenti finora descritti, oggetto della presente tesi, esiste un'ampia gamma di altri trattamenti, più o meno diffusi e applicabili, dei quali verrà fatta una rapida disamina. Anzitutto, rimanendo tra i trattamenti di tipo non biologico, basati su processi chimici o fisici, si segnala lo strippaggio dell'azoto, metodo che differisce da quelli precedentemente esposti in quanto la finalità, pur rimanendo conservativa, non è quella di allontanare acqua dal refluo, ma quella di allontanarne selettivamente l'azoto, estraendolo sotto forma di un prodotto molto concentrato e ottenendo dall'altra parte un refluo che conserva sostanzialmente il suo volume ma risulta molto impoverito in azoto, quindi utilizzabile agronomicamente senza problemi di apportare eccessivo N; mentre il prodotto azotato concentrato potrebbe essere impiegato come fertilizzante.

Lo strippaggio si basa su un fenomeno fondamentalmente semplice, che in effetti avviene anche nei bacini di aerazione dei processi biologici di depurazione, quando si trattano reflui a forte contenuto di N e ad alto pH (Choi *et al.*, 2004). Tecnologia consolidata nel settore industriale e del trattamento dei reflui (ad esempio su percolati da discarica), è in fase di messa a punto nel settore zootecnico, con le prime applicazioni su scala reale.

Le configurazioni impiantistiche possono essere varie: la più comune è quella a torre, rappresentata da una colonna cilindrica con letto percolatore fatto di elementi di riempimento di solito in plastica, con flusso forzato d'aria o vapore ascendente, in controcorrente rispetto al flusso discendente del refluo; in alternativa esistono colonne a piatti e serbatoi muniti di diffusori sul fondo, adatti questi ultimi anche a reflui con alto tenore di sostanza secca. Il meccanismo d'azione è comunque sempre lo stesso: il flusso d'aria o vapore asporta l'ammoniaca che si volatilizza e lo trasporta a uno scrubber acido, in cui l'acido solforico si lega all'ammoniaca fissandolo come (NH₄)₂SO₄ (Figura 15).

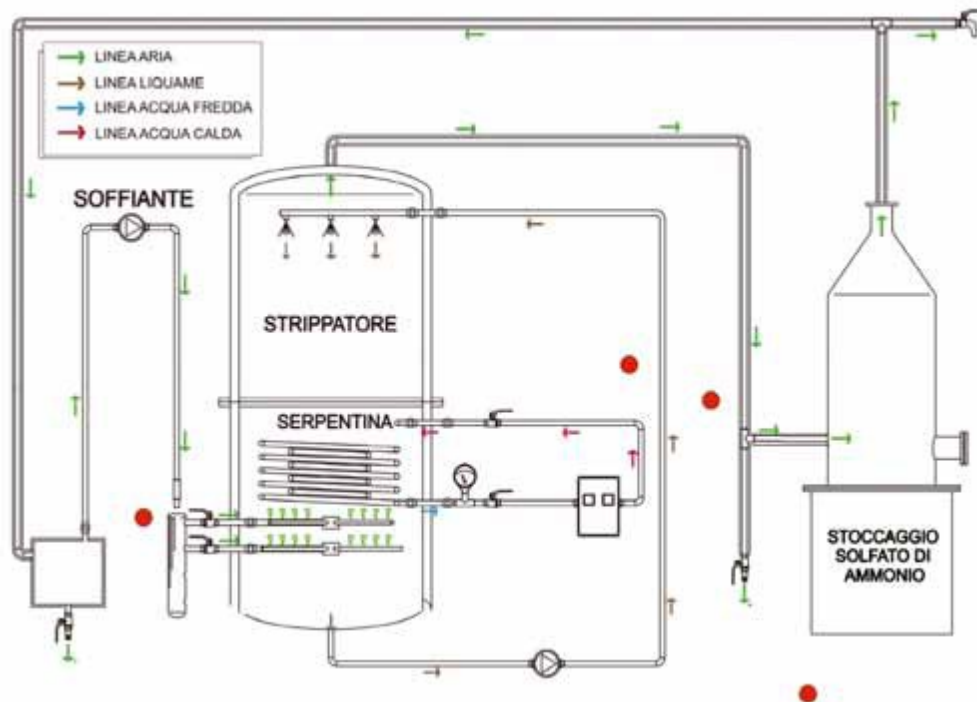


Figura 15 – Schema di dispositivo per lo stripping dell'azoto (Moscatelli & Fabbri, 2008)

Anche in questo caso l'equilibrio tra NH_3 e NH_4^+ gioca un ruolo chiave, ma, a differenza della concentrazione sottovuoto e dell'osmosi inversa, in cui lo scopo è trattenere l'azoto, e quindi si incoraggia la formazione di NH_4^+ , qui l'azoto deve essere volatilizzato, e quindi si incoraggia invece la formazione di NH_3 , aumentando pH o temperatura. In genere si agisce principalmente aumentando il pH, fino a 10,5 – 11,5, spesso utilizzando calce per la sua economicità, ma è stato proposto anche uno stripping ad alta temperatura, che richiede molta energia termica ed è maggiormente affetto dalla formazione di schiume e di emissioni osmogene (Piccinini *et al.*, 2007), ma permette di ridurre l'uso di alcalinizzanti, che, oltre al costo, hanno effetti sulla qualità del liquame.

La digestione anaerobica può rivestire un ruolo determinante qualora si applichi questa seconda opzione, in quanto offre energia termica; è inoltre utile per entrambe le opzioni perché aumenta la quota di azoto ammoniacale sull'azoto totale: per avere uno stripping efficace almeno il 50% dell'azoto dev'essere in forma di TAN (Panvini *et al.*, 2009). L'anidride carbonica scaricata dai cogeneratori, ed eventualmente quella ottenuta purificando il biogas, potrebbero infine essere impiegate per la dealcalizzazione del refluo dopo lo stripping, qualora se ne sia alzato molto il pH (Panvini *et al.*, 2009). Un altro trattamento preliminare è la necessaria separazione solido-liquido che rimuove l'eccesso di solidi sospesi, che possono intasare gli ugelli di insufflazione e causare affioramenti superficiali.

Se il refluo alcalinizzato può avere problemi nell'uso agronomico, non chiare sono le prospettive di impiego del solfato d'ammonio, problematica comune alle tecniche di essiccazione che prevedono scrubbing con acido: gestito come liquido oppure fatto precipitare (soluzione quest'ultima costosa e giustificabile solo in grossi impianti), rimane etichettato come di origine zootecnica salvo adeguamenti della normativa (Bonazzi *et al.*, 2007); sotto forma di soluzione si tratta di un prodotto generalmente contaminato da residui, impurità e (soprattutto lavorando ad alte temperature) sostanze volatili, non chiaramente classificato dalla normativa sui fertilizzanti e difficilmente impiegabile dall'industria di questi.

L'efficienza del sistema può essere molto elevata, superando il 90% di azoto rimosso in condizioni ottimali, a pH maggiore di 10 e temperatura maggiore di +40°C (ERSAF, 2008); un impianto pilota ha dato rese del 40-70% (Panvini *et al.*, 2009), e in genere le rese si collocano tra il 50 (Chiumenti, 2008) e l'80% (Provolo *et al.*, 2008). Il consumo di prodotti chimici è consistente, quantificato in 3 kg per kg di NH₃ (Piccinini *et al.*, 2007), o 8,8-10,8 kg/m³ di liquame, di H₂SO₄, più 8,8-11,4 kg/m³ di soda se la si usa come alcalinizzante (Panvini *et al.*, 2009). Il consumo energetico, in dipendenza della temperatura, si pone tra 120 e 500 MJ/m³ (Panvini *et al.*, 2009). Il costo complessivo si aggira in genere tra 9 e 12 €/m³ (Provolo *et al.*, 2008), potendo scendere tra i 5,9 e i 6,6 operando a +80°C con energia termica a costo zero (Provolo *et al.*, 2008). Si parla insomma di costi elevati, che rendono la tecnica per il momento difficilmente proponibile in campo zootecnico.

2.7 La precipitazione della struvite

Un'estrazione selettiva di N dai reflui può essere ottenuta chimicamente tramite precipitazione. I sali dell'ammonio sono però largamente solubili, e l'unico che può essere idoneo allo scopo è la struvite, NH₄MgPO₄·6H₂O (Bril & Salomons, 1990), già citata come fattore di incrostazioni nei bioreattori a membrana. La struvite può creare problemi anche nei normali digestori anaerobici, dove può depositarsi nelle tubazioni. Si tratta di un sale di colore bianco o biancastro, poco solubile in acqua, molto in soluzioni acide, molto poco in soluzioni basiche (Figura 16).

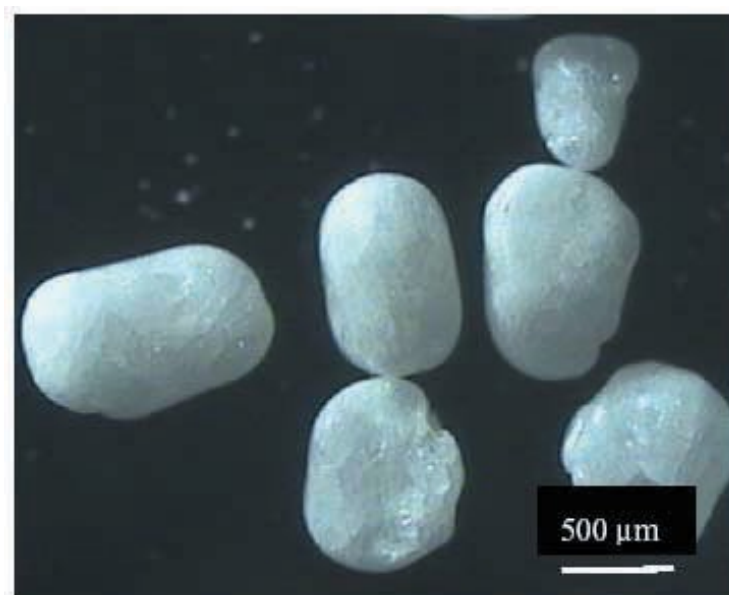


Figura 16 – Granuli di struvite (Panvini *et al.* 2009)

Per farla precipitare è dunque necessario elevare il pH fino a un valore ottimale di 9, mentre a pH superiori la concentrazione di NH_4^+ decresce a favore di NH_3 , ostacolandone la formazione (Hjorth *et al.*, 2010); l'innalzamento di pH può essere eseguito attraverso aggiunta di calce, soda, idrato di Mg, o strippando CO_2 mediante insufflazione di aria. L'aggiunta di composti contenenti Mg è del resto utile poiché, pur essendo il rapporto stechiometrico di 1:1:1 tra NH_4^+ , Mg e PO_4^{3-} presente in certe condizioni nei liquami suini, spesso occorre aggiungere Mg, anche in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica (ERSAF, 2008). Oltre che azoto si rimuove, peraltro con efficienza sensibilmente superiore, fosforo; la tecnologia si è affermata in effetti principalmente come tecnica di rimozione del P dai reflui civili, soprattutto in Giappone; in ambito zootecnico siamo ancora allo stadio sperimentale.

Sono stati proposti vari tipi di reattori per la formazione della struvite, tra cui promettenti appaiono i reattori a letto fluidificato (Yoshino *et al.*, 2003). Il refluo deve essere sottoposto successivamente a separazione del precipitato per recuperare la struvite, a meno che questa non venga fatta depositare direttamente in un sedimentatore (Suzuki *et al.*, 2002). Una separazione solido-liquido preliminare è utile al processo per allontanare solidi grossolani e fini, che possono creare problemi nei reattori. Si tratta in sostanza di un trattamento avanzato, da inserire a valle di altri. L'accoppiamento con digestione anaerobica a monte è utile per la mineralizzazione di N come azoto ammoniacale.

La struvite prodotta è un fertilizzante fosforico e azotato a lento rilascio, ma il suo valore fertilizzante effettivo è ancora sconosciuto per molte colture; non contemplata dalla normativa italiana sui fertilizzanti, trova invece applicazione per concimare il riso in Giappone, dove il

suo recupero in impianti di trattamento centralizzato dei reflui civili risulta interessante anche da un punto di vista economico. Se la presenza di tracce di composti tossici suscita preoccupazioni, si può pensare a un utilizzo per colture non alimentari (Wilsenach *et al.*, 2003).

Un limite all'efficienza di rimozione di N è costituito dalla concentrazione più elevata rispetto al P nei reflui zootecnici, con conseguente eccesso stechiometrico; di conseguenza, se l'efficienza di rimozione per il fosforo è alta, indicata in $63\pm 37\%$ (Hjorth *et al.*, 2010), e generalmente portata intorno all'85% (Provolo *et al.*, 2007), quella per l'azoto risulta nettamente inferiore, indicata in $16\pm 1\%$ (Hjorth *et al.*, 2010), e ben difficilmente portabile a valori del 70% (ERSAF, 2008). I costi, a cui contribuisce l'uso di additivi chimici, sono stati quantificati in 15-20 €/m³ (Provolo *et al.*, 2008), ancora altissimi quindi per il comparto zootecnico.

2.8 Altri trattamenti fisici e chimici

I metodi fisici e chimici finora citati sono quelli che, anche se spesso ancora a livello sperimentale, presentano le maggiori possibilità di applicazione concreta. Ne sono stati proposti anche altri, spesso derivati dal trattamento dei reflui civili, senza che però vi siano per il momento reali prospettive di applicazione; se ne possono citare alcuni.

L'applicazione di cloro, tra gli altri effetti, ossida l'azoto ammoniacale (New Mexico Environment Department, 2007); impiegata nel trattamento avanzato dei reflui civili, la clorazione non è mai stata estesa all'ambito zootecnico.

Alcuni metodi elettrochimici sono guardati come tecnologia emergente per il trattamento di reflui ad alto contenuto di N ricchi anche di Cl, ad esempio liquami suini. L'elettrolisi può rilasciare N₂ (Ikematsu *et al.*, 2003); si può anche combinare la riduzione di NO₃⁻ e la rimozione di P (Choi *et al.*, 2004).

Lo scambio ionico è basato sull'impiego di materiali adsorbenti (resine naturali o sintetiche, minerali quali la zeolite) che trattengono gli ioni della soluzione applicata. Utile per vari tipi di inquinanti, rappresenta un costoso trattamento avanzato, idoneo solo per effluenti da cui siano stati rimossi in larga misura sia i solidi sospesi che i microrganismi, entrambi responsabili di intasamento. Resine anioniche possono permettere di trattenere NO₃⁻, scambiandolo con Cl⁻ o HCO₃⁻; queste resine vengono rigenerate usando NaCl o NaHCO₃ (Darbi *et al.*, 2003). La rigenerazione delle resine che trattengono NH₄⁺ può avvenire attraverso salamoia o attraverso lavaggio caustico, che converte lo ione ammonio in NH₃, poi estratto con lo stripping. Qualche interesse è suscitato dall'uso della zeolite, che può essere

sfruttata per adsorbire NH_4^+ separando dal refluo un fango ricco in azoto (Burton, 2007); occorrono quantità considerevoli, pari al 5% del volume del refluo (Lefcourt & Meisinger, 2001), ma questa limitazione potrebbe essere superata rigenerando la zeolite con CaCl_2 (Henriksen *et al.*, 1998). Un problema generale dello scambio ionico è costituito dallo smaltimento dei liquidi derivanti dalla rigenerazione.

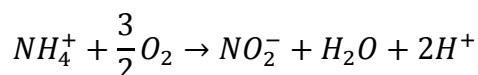
Infine meritano un discorso a parte le tecniche di valorizzazione energetica, che non mirano propriamente alla gestione dell'azoto, ma potrebbero essere in certi casi una soluzione per lo smaltimento dei reflui zootecnici. Alcune di queste tecniche si fondano sulla produzione di gas combustibile: a parte la già discussa digestione anaerobica, si tratta della gassificazione (combustione parziale in condizioni di scarsità di ossigeno, che produce syngas) e della pirolisi (in assenza di aria, ad alta temperatura e alta pressione). Gassificazione e pirolisi sono teoricamente più efficienti della combustione, ma non ancora mature nell'applicazione a reflui zootecnici; richiedono comunque materiali con umidità non superiore al 15% (Chiumenti & Chiumenti, 2008). La soluzione più immediatamente applicabile è la combustione completa con incenerimento, comunque solo su materiali che abbiano un tenore di sostanza secca superiore al 30%, di fatto limitata alle lettiere di avicoli (Provolo *et al.*, 2008). Questa tecnica è applicabile in impianti consortili, che possono operare con coincenerimento di altri materiali. È un tipo di gestione che si sta diffondendo in Europa, e presenta il pregio di lasciare solo un piccolo volume di ceneri da gestire; devono essere però trattati accuratamente i fumi, per evitare emissioni in atmosfera di NO_x , diossina, odori molesti, polveri. I requisiti autorizzativi per la costruzione di questi impianti sono molto stringenti, e molto spesso si creano problemi di accettazione sociale, dovuti anche a valutazioni controverse dell'impatto ambientale.

2.9 I trattamenti microbiologici

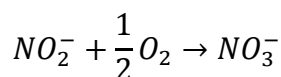
Passando ai trattamenti di tipo biologico, essi sono basati fundamentalmente sull'impiego di microrganismi, a parte alcune tecniche che fanno uso di piante (fitodepurazione), nelle quali peraltro i microrganismi giocano spesso un ruolo essenziale. Tra le tecniche microbiologiche non può ormai più trovare posto la deodorizzazione aerobica, usata nel passato non tanto per rimuovere azoto, quanto appunto per evitare che nel liquame si sviluppasse processi anaerobici responsabili della produzione di acidi organici, sostanze alcaline, composti ammoniacali e solfidrici, e di conseguenza di odori molesti. Attraverso una blanda ossigenazione, ottenuta impiegando potenze specifiche di solito inferiori a 20 W/m^3 , questi processi vengono soppiantati da processi aerobici, che degradano parzialmente la sostanza

organica, riducono il contenuto di solidi, operano una stabilizzazione, ma immettono anche in aria forti quantità di ammoniaca, con perdite di N per volatilizzazione anche superiori al 50% (ERSAF, 2008). Ciò è evidentemente inaccettabile dal punto di vista ambientale.

Per realizzare un processo compatibile da un punto di vista ambientale occorre, in reattori biologici dedicati, accoppiare a questa prima fase ossidativa una fase di nitrificazione e una successiva di denitrificazione. Nella nitrificazione l'azoto ammoniacale, liberato dalla mineralizzazione della sostanza organica o già presente, viene anzitutto ossidato a nitrito:

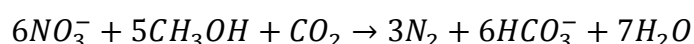


per azione soprattutto di batteri del genere *Nitrosomonas*; in seguito il nitrito viene ulteriormente ossidato a nitrato:

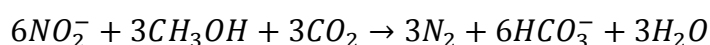


principalmente per azione di batteri del genere *Nitrobacter*. In entrambi i passaggi operano batteri che necessitano di condizioni strettamente aerobiche, con concentrazioni di ossigeno disciolto (DO, Dissolved Oxygen) superiori a 1 mg/L; inoltre per garantire condizioni ottimali il pH dovrebbe rimanere tra 7,5 e 8,5, la temperatura tra +15 e +30°C (New Mexico Environment Department, 2007); il rapporto COD/N dell'influente dovrebbe essere tra 3 e 6 (Mulder, 2003). I batteri nitrificanti sono molto sensibili ai cambiamenti nelle condizioni del loro ambiente. La nitrificazione può essere realizzata in reattori di vario tipo, anche a biomassa adesa, ma perlopiù si usano impianti a fanghi attivi con biomassa sospesa.

Nella denitrificazione il nitrato viene ridotto ad azoto molecolare:



La denitrificazione avviene anche a carico del nitrito:



Opera in questa fase una congerie molto varia di microrganismi, nel complesso molto meno sensibili ai cambiamenti ambientali rispetto ai batteri nitrificanti; è però importante che vengano mantenute condizioni anaerobiche, con concentrazioni di DO inferiori a 0,1 mg/L, poiché altrimenti i microrganismi in gioco, anaerobi facoltativi, utilizzano l'ossigeno come accettore di elettroni per la respirazione anziché ridurre il nitrato; la temperatura inoltre non dovrebbe scendere sotto i +10°C (New Mexico Environment Department, 2007). Occorre poi una fonte di carbonio organico, essendo questi microrganismi, a differenza dei nitrificanti, eterotrofi; se non è sufficiente quello già presente nel refluo, si possono aggiungere composti organici, perlopiù si usa metanolo (indicato nelle reazioni chimiche precedentemente scritte). Le configurazioni dei reattori anche in questo caso possono essere varie, comprendendo anche

sistemi a biomassa adesa, ma il sistema più comune è quello a fanghi attivi, realizzato in modo da avere zone anaerobiche.

Il sistema classico di nitro-denitrificazione è costituito da impianti a fanghi attivi a ciclo continuo e vasche separate, in modo da realizzare condizioni diverse per la fase di ossidazione e nitrificazione, che richiede condizioni di aerobiosi, e per la fase di denitrificazione, che abbisogna di anaerobiosi (Figura 17).

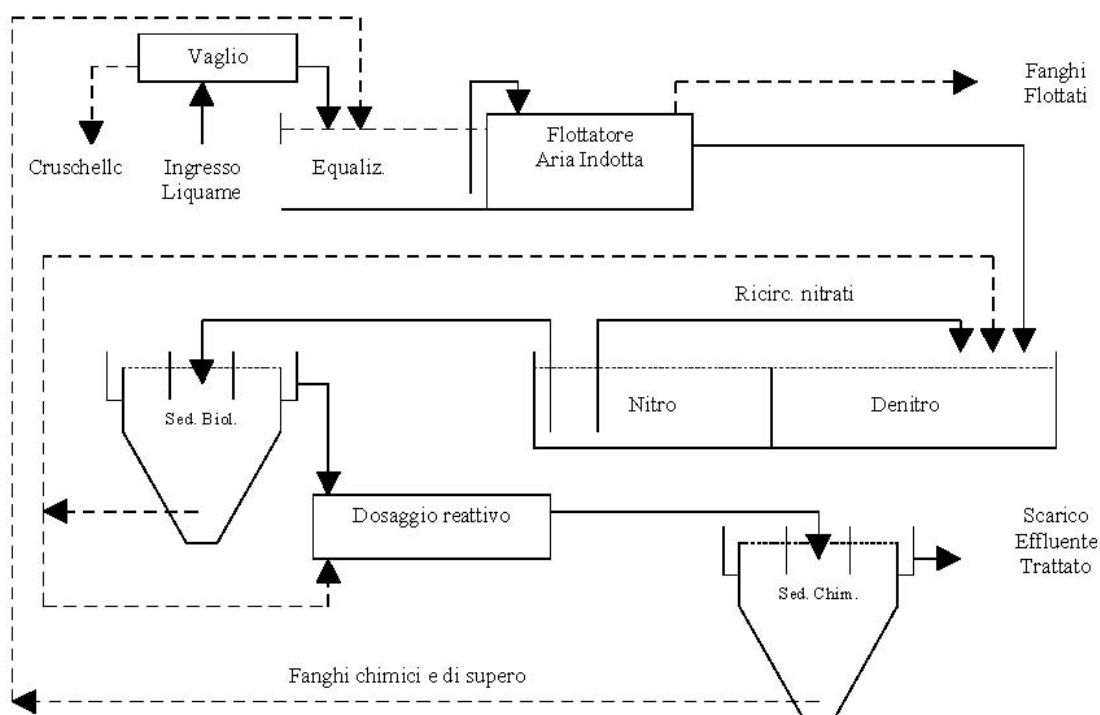


Figura 17 – Schema di impianto di trattamento di nitro-denitrificazione di tipo tradizionale (ERSAF, 2008)

Questo sistema rappresenta, tra i trattamenti indirizzati alla gestione dell'azoto degli effluenti zootecnici, quello più affidabile e collaudato (prescindendo dalla separazione solido-liquido), anzi di fatto l'unico che abbia una consistente storia applicativa. Largamente diffuso negli impianti di trattamento dei reflui civili, il processo è impiegato da tempo su liquami animali molto diluiti come quelli delle porcilaie e degli allevamenti di vitelli a carne bianca, mentre sono carenti applicazioni su liquami densi come quelli di bovine da latte e vitelloni; particolarmente idonea è l'applicazione sui reflui degli allevamenti suini annessi a caseifici, dove la miscela tra liquami e acque di lavaggio ha un rapporto C/N favorevole. Oltre a una rimozione delle parti dure presenti nel liquame (setole, residui di cruschello, ecc...) a monte, il trattamento prevede una separazione dei fanghi di supero, attuata in genere tramite sedimentatore. I fanghi possono essere utilizzati agronomicamente in conformità al D.Lgs.

99/92, che disciplina l'utilizzo su terreni agricoli dei fanghi derivanti da trattamenti di depurazione delle acque reflue domestiche, urbane e industriali. L'effluente chiarificato potrebbe in teoria raggiungere i requisiti necessari per lo scarico in acque superficiali, visto che si può abbattere fino al 98-99% di N (Navarotto *et al.*, 2007), ma senza garanzia di continuità nel tempo. In genere in ambito zootecnico si applicano trattamenti meno spinti, con efficienza variabile tra il 70 e il 90%, in genere più alta con concentrazioni in ingresso minori; l'effluente può essere così destinato allo scarico in fognatura oppure all'utilizzazione agronomica, o anche essere sottoposto a trattamenti avanzati di depurazione (ad esempio filtrazione con membrane, scambio ionico). Inoltre viene rimossa parte del P, attraverso l'allontanamento dei fanghi e attraverso processi di salificazione e sedimentazione che possono essere associati alla nitro-denitrificazione.

Il consumo energetico è consistente, visto l'elevato fabbisogno di aerazione: per un impianto con ossigenazione a turbina lenta di superficie, con abbattimento del 50-60% di N, si calcolano 17,5-20,0 kWh/m³ di refluo (Chiumenti & Chiumenti, 2008); in generale il consumo si aggira fra i 6 e gli 8 kWh/kg di N (Provolo *et al.*, 2008). Il costo monetario del sistema appena descritto è di 2,45-2,80 €/m³ (Chiumenti & Chiumenti, 2008), ma in generale i costi possono raggiungere livelli più alti, tra 5,5 e 6,6 €/m³ (Provolo *et al.*, 2008); si tratta di costi elevati, che risultano difficilmente sostenibili se non grazie all'abbinamento con impianti di digestione anaerobica. Quest'ultima, se da un lato può agevolare il processo di conversione dell'azoto mineralizzandolo, può ostacolare la denitrificazione degradando la sostanza organica necessaria per il suo sostentamento, rendendo necessaria l'aggiunta di metanolo o altri composti organici.

La gestione di questi impianti non è semplicissima e richiede personale addestrato. Non è sempre semplice mantenere un livello di efficienza costante, specialmente in inverno, quando col calo della temperatura si tende ad andare incontro a cali di prestazione (Bonazzi & Fabbri, 2007); le variazioni nella composizione dell'influyente possono alterare il funzionamento del sistema, e così i residui di trattamenti sanitari. Una gestione non ottimale del sistema può causare l'emissione in aria, insieme a N₂, di NH₃ e N₂O; quest'ultimo, in condizioni sfavorevoli quali alto carico e basso rapporto COD/N può raggiungere il 10% del bilancio totale dell'azoto (Hanaki *et al.*, 1992).

Per superare i limiti di questo sistema, che pure rimane la tecnica di riferimento per la nitro-denitrificazione, e migliorare l'efficienza, sono state proposte molte tecniche alternative, talvolta molto innovative, alcune delle quali ancora in fase sperimentale. Un certo successo su liquami suini sta avendo il sistema SBR (Sequencing Batch Reactor), che utilizza biomassa

sospesa in un ciclo discontinuo: in una stessa vasca, attraverso miscelazione e ossigenazione discontinue, avvengono tutte le fasi di ossidazione e nitrificazione in aerobiosi, denitrificazione in anaerobiosi, sedimentazione, con scarico a fine ciclo. Si possono gestire maggiori concentrazioni nel substrato e si ha una maggiore velocità di reazione rispetto al sistema tradizionale (ERSAF, 2008); accorpando tutte le fasi in un unico reattore, si contengono le dimensioni e si semplifica la costruzione; si guadagna anche in termini di flessibilità gestionale e ridotta manutenzione (Piccinini *et al.*, 2007). I costi si riducono, attestandosi tra i 3,4 e 4,7 €/m³, con 1,5-3 €/m³ per l'ammortamento e 1-2 €/m³ per la gestione (ERSAF, 2008).

Nel processo BABE (Biological Augmentation Batch Enhanced), già testato con buoni risultati su scala reale, si utilizza un reattore secondario in cui viene posta parte dei fanghi per incrementare la popolazione batterica; si realizza così un'alta efficienza di rimozione, riducendo il tempo di ritenzione dei fanghi (SRT, Sludge Retention Time) nella fase aerobica, rafforzando la denitrificazione in sistemi a basso carico e riducendo della metà lo spazio necessario rispetto al processo tradizionale (Panvini *et al.*, 2009).

Nel processo DEPHANOX (DEPHosphation ANOXic) il refluo influente viene posto in una vasca anaerobica dove la sostanza organica prontamente degradabile viene accumulata sotto forma di polioidrossialcanoati a spese del polifosfato accumulato dai batteri; un successivo sedimentatore separa i fanghi da un chiarificato che contiene sostanza organica disciolta non degradabile a basso peso molecolare e azoto perlopiù ammoniacale; il chiarificato passa a un biofiltro aerobico per l'ossidazione dell'azoto. Si ottimizza in questo modo la rimozione di N e P (ERSAF, 2008).

Nei già citati bioreattori a membrana (MBR), la cui tecnica si è consolidata negli ultimi vent'anni, ma l'applicazione su reflui zootecnici è ancora agli inizi, il trattamento biologico viene abbinato alla filtrazione con membrane che trattengono la biomassa lasciando fluire l'effluente trattato e separandone i fanghi. Le membrane applicate rientrano nel campo della microfiltrazione e dell'ultrafiltrazione, con diametri dei pori tra 0,05 e 0,5 µm; possono essere tubolari, piane o a fibre cave. Gli MBR possono essere classificati come a flusso costante (i più diffusi) o a pressione transmembrana costante, oppure, secondo la posizione delle membrane, come sistemi a membrana interna sommersa (all'interno della vasca di trattamento), a membrana esterna sommersa (in altra vasca) e a membrana esterna (non sommersa). Gli MBR permettono di ottenere elevate concentrazioni di biomassa, svincolate dai tempi di ritenzione idraulica (HRT, Hydraulic Retention Time), di controllare accuratamente l'età del fango, di ridurre la massa dei fanghi di supero, di migliorare la qualità

dell'effluente, di ridurre l'ingombro dell'impianto, potendolo sviluppare in altezza ed escludendo il sedimentatore. Si introducono ovviamente i problemi e i costi connessi alle membrane e alla loro gestione.

Un processo innovativo che sta riscuotendo grande interesse negli ultimi anni consiste nella nitrificazione arrestata a nitrito, seguita dalla denitrificazione. Operando in tal modo si risparmia ossigeno per l'ossidazione dell'azoto in misura del 25% (riducendo i consumi energetici), e carbonio organico per la denitrificazione in misura del 40% (Choi *et al.*, 2004). La maggior velocità di processo permette di ridurre i tempi di ritenzione e quindi il volume del reattore; anche la produzione di fanghi è ridotta. È estremamente importante un preciso controllo del processo in modo da permettere la prima fase di nitrificazione (fino al nitrito) impedendo la seconda; condizioni di alta temperatura e scarsità di ossigeno (ma non completa anaerobiosi) favoriscono ciò, quindi l'abbinamento con digestione anaerobica a monte risulta ottimale.

Per avere una nitrificazione arrestata a nitrito si può utilizzare il processo SHARON (Single reactor system for High activity Ammonia Removal Over Nitrite), che avviene in un reattore completamente miscelato che, combinando SRT uguale a HRT (senza ricircolo del fango) di 1,5-2,5 giorni e temperatura di +30-40°C, riesce a impedire la crescita dei batteri che ossidano il nitrito trasformando metà dell'azoto ammoniacale in NO_2^- .

Un'alternativa è rappresentata dal processo HEMINIFF (HEMI-Nitrification on Fixed Film), in cui l'ossidazione a nitrito ha luogo in reattori a letto fisso sommerso oppure a letto mobile; rispetto al processo SHARON, si ha maggiore concentrazione di biomassa grazie all'adesione sugli elementi di riempimento, e si può quindi operare a valori superiori di carico organico (ERSAF, 2008).

La nitrificazione parziale con processo SHARON può essere accoppiata al processo ANAMMOX (ANaerobic AMMonium OXidation), il quale richiede proprio una miscela di azoto ammoniacale e nitroso nelle proporzioni formate dallo SHARON (il rapporto tra N ammoniacale e N nitroso dovrebbe essere 1,3, van Dongen *et al.* 2001). Questo processo anaerobico, scoperto per serendipità (Mulder *et al.*, 1995), utilizza appunto azoto ammoniacale e nitroso per formare N_2 (90%) e nitrato (10%). Oltre a un ruolo nel ciclo globale dell'azoto che appare sempre più consistente man mano che i batteri responsabili vengono scoperti in vari habitat, il processo viene visto come una nuova frontiera nel trattamento dei reflui. Già applicata in qualche caso in scala reale su reflui civili e industriali, la combinazione SHARON-ANAMMOX in ambito zootecnico è ancora in sperimentazione a livello di laboratorio. Le grandi potenzialità sono legate al notevole risparmio di ossigeno (di

oltre il 65% rispetto al processo convenzionale, Panvini *et al.* 2009) e di energia (del 60% circa, ERSAF 2008), nonché di C organico. Il processo è infatti interamente autotrofo e consente di ridurre le emissioni di CO₂ fino al 90% (ERSAF, 2008); inoltre non emette N₂O. La produzione di fanghi è limitata. Conseguono da tutto ciò notevoli benefici sia economici che ambientali. La lenta crescita dei batteri ANAMMOX e gli alti tempi di avvio dei reattori in cui operano sono fattori che possono limitare la potenzialità del sistema, che in confronto ai processi tradizionali presenta tra l'altro una minore stabilità, dovuta anche alla non completa conoscenza delle condizioni di processo ottimali.

Alternativi al processo SHARON-ANAMMOX che avviene in due reattori separati sono i processi CANON (Completely Autotrophic N removal Over Nitrite) e OLAND (Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification), che combinano nitrificazione parziale e ANAMMOX in un unico reattore mantenuto in condizioni limitanti di ossigeno, con ulteriore riduzione dei costi.

Ancora altre possibilità allo studio concernono l'utilizzo per la riduzione di NO₃⁻ a N₂ di microrganismi dal metabolismo particolare quali *Thiobacillus denitrificans* (Gu *et al.*, 2004) e *Thiomicrospira denitrificans*, che usano come donatori di elettroni H o S (Darbi *et al.*, 2003).

2.10 La fitodepurazione

Parlando di fitodepurazione ci si riferisce in primo luogo alle zone umide artificiali (constructed wetlands), che riproducono, in situazioni controllate, processi caratteristici delle zone umide naturali (Figura 18).



Figura 18 – Esempio di constructed wetland (Borin & Tocchetto, 2005)

Si tratta in sostanza di creare un sistema di filtraggio naturale, in cui entrano in gioco fenomeni differenti: le piante assorbono N per produrre biomassa, ma il ruolo principale è di fatto svolto dai batteri nitrificanti e denitrificanti, ai quali le radici vegetali e il substrato poroso in cui si sviluppano offrono supporto fisico; inoltre le piante forniscono ossigeno per i microrganismi aerobici e C organico per la denitrificazione; si verifica poi un fenomeno di adsorbimento di N sul substrato poroso.

Questa tecnologia è ormai consolidata nel trattamento di reflui civili; sta venendo esportata nel settore zootecnico, dove può essere adatta per acque reflue dalle sale di mungitura, ma non può essere applicata su liquami animali tal quali, visto che questi contengono quantità eccessive di solidi sospesi, che intaserebbero la porosità, un carico organico troppo alto (circa 6 volte superiore al BOD massimo ammissibile di 5000 mg/L) e una concentrazione troppo alta di N (10-50 volte superiore al limite massimo di 100 mg/L) (Provolo *et al.*, 2008). Del resto l'efficienza di rimozione dell'azoto tende a scendere all'aumentare della sua concentrazione (Mulder, 2003). Siamo di fronte in sostanza a un trattamento avanzato, da inserire a valle di processi preliminari che abbattano in misura consistente i carichi inquinanti; si arriva a scaricare un effluente che spesso può essere ricevuto da acque superficiali (o che comunque può venire utilizzato agronomicamente).

Esistono differenti tipi di zone umide artificiali, che frequentemente vengono combinati tra loro in sequenza. La sequenza tipica comprende: impianto a flusso sottosuperficiale verticale, in cui le piante sono ospitate in vasche riempite con materiali inerti a elevata porosità in cui radicano e il refluo percola dall'alto verso il fondo, raccolto da tubi di drenaggio; impianto a flusso sottosuperficiale orizzontale, realizzato come il primo ma con fondo in pendenza e flusso che scorre seguendo detta pendenza, e impianto a flusso superficiale, con il refluo che scorre a pelo libero in mezzo a piante radicate o natanti. Un altro sistema proposto è il vasoio evaporante a scarico zero, che è sempre una vasca colma di un substrato poroso, in cui l'acqua persa per evapotraspirazione è pari alla somma di quella immessa con le precipitazioni e con il refluo, per cui non si ha appunto scarico di effluente. Le essenze utilizzate (ad esempio *Phragmites australis* e *Typha latifolia*, tra le più comuni) devono avere una buona resistenza a carichi organici elevati, un tasso di crescita elevato, un apparato radicale ampio che offra una vasta superficie di contatto ai microrganismi. La vegetazione può essere sfalciata o meno, dunque asportando o meno l'azoto ivi contenuto.

L'efficienza di rimozione dell'azoto, che risulta maggiore d'estate piuttosto che nelle altre stagioni, varia tra il 40 e il 70% per reflui zootecnici pretrattati (Provolo *et al.*, 2008). Grandi vantaggi di questa tecnica sono il minimo impatto ambientale, i modesti consumi energetici,

l'assenza di odori molesti (perlomeno nel caso del flusso sottosuperficiale, che evita anche problemi legati agli insetti e alle gelate) e rumori. Il sistema d'altra parte richiede una gestione corretta delle piante, temperature adeguate e soprattutto superfici non indifferenti. Una questione da considerare con attenzione è quella relativa alle emissioni gassose indesiderate: una parte dell'azoto ammoniacale finisce col volatilizzare, benché in misura non superiore al 10% dell'azoto immesso (Poach *et al.*, 2002); si può inoltre ipotizzare una qualche emissione di N_2O , ma la sua reale presenza ed entità sono da verificare (Bouwman, 1998).

Oltre alle zone umide artificiali si possono ricordare i bacini di lagunaggio con alghe o lenticchie d'acqua (*Lemnoideae*), in cui l'azoto viene largamente assorbito dalla biomassa vegetale: nel caso delle lenticchie d'acqua il 41-68% dell'azoto applicato risulta assimilato dalle piante (Alaerts *et al.*, 1996). Anche per questi sistemi occorrerebbe una valutazione chiara delle possibili emissioni di N_2O e, nel caso in cui la biomassa sia usata per produrre alimenti per gli animali, bisogna valutare il possibile accumulo di metalli e inquinanti organici.

Ai confini con l'utilizzazione agronomica si collocano tecniche come l'applicazione dei liquami su suoli saturati occupati da colture come la soia (saturated soil culture), o su colture immerse come il riso (Humenik *et al.*, 2004), e l'applicazione su aree forestali d'infiltrazione e aree filtro forestali.

2.11 Il compostaggio

Per chiudere la panoramica sui trattamenti merita un cenno il compostaggio, processo microbiologico non volto specificamente al trattamento dell'azoto, ma che, in quanto azione di valorizzazione dei reflui, può comunque essere considerato un'opzione gestionale perseguibile. Si tratta di un processo di trasformazione della sostanza organica ad opera di microrganismi aerobi di vario tipo tra batteri (tra cui giocano un ruolo importante gli attinomiceti) e funghi; si succedono una prima fase termofila con ampia ossidazione della sostanza organica e produzione di calore, della durata variabile tra 30 e 60 giorni, portata avanti in impianti di diverso tipo, e una seconda fase di maturazione e stabilizzazione, a temperatura più bassa, attuata in genere in cumulo, di durata analoga. Durante il compostaggio i nutrienti vengono mineralizzati, la sostanza organica viene largamente degradata e successivamente ricombinata in molecole stabili simili a quelle dell'humus (Figura 19).



Figura 19 – Fase di rivoltamento nel compostaggio (Piccinini & Bonazzi, 2005)

I substrati da avviare al compostaggio devono avere sostanza secca pari al 30-35% e una buona permeabilità all'aria (Provolo *et al.*, 2008), oltre a un rapporto C/N non troppo basso; i liquami tal quali, che certo non possiedono queste caratteristiche, non si prestano al processo, a meno di non essere miscelati con quantità abbondanti di materiale ligno-cellulosico quale paglia, trucioli di legno, stocchi di mais, sfalci e potature del verde, che aumentano il rapporto C/N, assorbono l'umidità, aumentano la porosità, riducono la compattazione. Reflui zootecnici maggiormente compatibili con le esigenze del compostaggio sono il letame, le lettiere di avicoli, le lettiere di suini, la pollina, i solidi separati dai liquami, i fanghi disidratati da depurazione dei liquami, ma l'aggiunzione di materiali strutturanti risulta comunque benefica e spesso imprescindibile. Altri materiali di scarto che possono essere sottoposti a compostaggio, eventualmente in miscela con substrati di origine zootecnica sono la FORSU, i fanghi di depurazione da reflui civili, gli scarti di industrie agroalimentari; trattare rifiuti può generare introiti per gli impianti di compostaggio. Un'altra possibilità interessante può essere quella di applicare il compostaggio (processo in una certa misura energivoro) su effluenti da digestione anaerobica, che invece produce energia (Piccinini & Bonazzi, 2005).

Il prodotto ottenuto dal processo, il compost, è un materiale omogeneo di colore scuro, con tenore di sostanza secca tra il 50 e il 70%, a pH neutro o leggermente basico, stabilizzato, igienizzato dalle alte temperature raggiunte, privo di odori molesti, con volume molto ridotto

rispetto al materiale di partenza (circa 2/3 della massa vengono persi), con elevate capacità complessanti e chelanti; l'azoto vi è contenuto in forma organica e quindi a lento rilascio; nel terreno aumenta la CSC (Capacità di Scambio Cationico) e la capacità di assorbire acqua, e agisce in un certo senso come trasportatore di nutrienti alle piante. Queste caratteristiche ne fanno un valido ammendante, a composizione piuttosto costante, classificato come tale dalla normativa e collocabile sul mercato.

Potenzialmente il compostaggio potrebbe dunque essere uno dei modi migliori per valorizzare gli effluenti zootecnici; nei fatti però questa tecnica, che dalla metà degli anni '80 aveva incontrato successo tra gli allevatori, ha subito poi una drastica contrazione: da un lato non è facile trovare una collocazione remunerativa al compost di origine zootecnica, vista la larga disponibilità di quello a basso prezzo prodotto da FORSU (benché di qualità inferiore); dall'altro le normative ambientali sulle emissioni gassose, sempre più stringenti, hanno posto forti limiti all'applicazione del compostaggio. Questo è infatti un processo che, oltre alle emissioni maleodoranti nella fase termofila, causa una notevole volatilizzazione di ammoniaca derivante dalla mineralizzazione della sostanza organica, con perdite complessive di N che vanno dal 20 al 50%, imputabili all'emissione non solo di NH_3 , ma anche di NO_3 e N_2O (Rotz, 2004). La normativa IPPC, adottata col D. Lgs. 59/2005, impone che il compostaggio sia condotto in ambienti chiusi con filtraggio o lavaggio dell'aria esausta. Con costi calcolati tra 9 e 18 €/m³ di refluo (Provolo *et al.*, 2008), questo sistema risulta economicamente insostenibile a livello aziendale, lasciando aperta piuttosto la possibilità di applicazioni in impianti centralizzati per la produzione di fertilizzanti e ammendanti. Altri limiti possono essere rappresentati dalla necessità di ampie superfici impermeabilizzate, di manodopera, di macchine, e di gestione e controllo accurati del processo.

3. OBIETTIVI DELLA SPERIMENTAZIONE

Considerata la necessità di trattamenti adeguati per la gestione dell'azoto che si manifesta in alcune realtà zootecniche, specialmente le più intensive, occorre anzitutto una precisa valutazione della reale efficienza dei sistemi proposti, che come abbiamo visto sono molteplici e spesso a livello di sviluppo ancora sperimentale. Il presente lavoro di tesi si inserisce nel progetto di ricerca denominato RiduCaReflui (Riduzione del carico inquinante generato dai reflui zootecnici nell'area del bacino scolante della laguna veneta), finanziato dalla regione Veneto e coordinato da Veneto Agricoltura, e mira a valutare l'efficienza di alcune tecnologie conservative basate su principi fisici, precisamente la separazione solido-liquido, la filtrazione con membrane e la concentrazione sottovuoto, tecniche che, come si è visto, si trovano in stadi di sviluppo molto diversi.

Nel caso della separazione solido-liquido, tecnologia già affermata e diffusa, sono stati presi in considerazione due tipi di separatore tra i più comuni, ossia il separatore a cilindro rotante con rulli e il separatore a compressione elicoidale, attraverso prove effettuate su impianti a scala reale installati presso aziende zootecniche. Per quanto riguarda la filtrazione con membrane si sono monitorati due tra i primi impianti realizzati a scala reale, siti uno in Germania presso un'azienda agricola e l'altro in Svizzera in un impianto di trattamento centralizzato. In entrambi gli impianti il trattamento a membrane è preceduto da una sequenza di separatori solido-liquido in serie; ciò ha permesso di valutare l'efficienza complessiva di una catena di trattamenti a scala reale. La concentrazione sottovuoto è stata testata in un impianto a scala pilota collocato presso un'azienda agricola.

Tutti gli impianti studiati lavorano su effluenti da digestione anaerobica, attuata con codigestione di reflui zootecnici e altre biomasse; la presenza di digestione anaerobica può permettere di sfruttare le sinergie di cui si è detto precedentemente.

L'obiettivo finale è stato quello di avere un quadro dell'efficienza tecnica di questi processi, in termini di capacità di lavoro, di qualità dei prodotti, di ripartizione tra questi dell'azoto ma anche del fosforo, considerata l'importanza ambientale anche di questo secondo elemento, calcolando laddove possibile anche i consumi energetici; tale quadro potrà essere integrato con valutazioni di tipo economico e ambientale per poter avere una valutazione complessiva dell'applicabilità e sostenibilità delle tecniche in oggetto.

4. MATERIALI E METODI

4.1 Gli impianti monitorati

4.1.1 I separatori solido-liquido

Il separatore a cilindro rotante monitorato è installato presso un'azienda bovina situata a San Liberale nel comune di Marcon (Venezia), dove tratta parte del digestato proveniente dall'impianto di produzione di biogas annesso all'azienda, che viene alimentato, oltre che con i liquami (circa 5 m³/giorno), con una miscela di materiali solidi (circa 34 t/giorno) composta da letame, insilati di mais e triticale, marcomela, marcofrutta, scarti dell'industria alimentare di vario tipo (pasta, biscotti, formaggio, scarti della friggitura del pesce). Il separatore (della ditta Doda) ha un diametro delle luci di 2 mm ed è alimentato da un motore elettrico da 18 kW (Figura 20).



Figura 20 – Separatore a cilindri rotanti presso azienda di Marcon (VE)

La frazione liquida in uscita viene ricircolata nel digestore anaerobico per diluire le biomasse in ingresso, mentre la frazione solida viene miscelata con la parte del digestato non sottoposta a separazione per ottenere un digestato addensato, da sottoporre successivamente a essiccazione nell'impianto a letto ventilato presente in azienda.

I separatori a compressione elicoidale studiati singolarmente sono stati tre. Il primo si trova presso un'azienda bovina sita nel comune di Terrassa Padovana (Padova), e opera su digestato proveniente dall'impianto aziendale di produzione di biogas, alimentato con liquami bovini e

insilati. Il separatore, della ditta CRI-MAN, ha luci di 0,75 mm e una potenza di 5,5 kW elettrici (Figura 21).



Figura 21 – Separatore a compressione elicoidale presso azienda di Terrassa Padovana (PD)

Il secondo separatore a compressione elicoidale è installato in un'azienda dedita all'allevamento di galline ovaiole sita nel comune di Teglio Veneto (Venezia), a valle di un impianto di digestione anaerobica che tratta, oltre alle deiezioni degli avicoli, liquami bovini, insilato di mais e altre biomasse. Il separatore (CRI-MAN) ha luci da 0,25 mm e una potenza di 4,0 kW elettrici (Figura 22).



Figura 22 – Separatore a compressione elicoidale presso azienda di Teglio Veneto (VE)

Il terzo separatore a compressione elicoidale è installato in un'azienda di bovini da latte di Castel Gabbiano (Cremona); tratta il digestato effluente da un impianto alimentato con liquami bovini e, in misura minore, insilato di mais. Il separatore, della ditta WAM, ha luci di 0,7-0,9 mm e una potenza di 5,5 kW elettrici (Figura 23).



Figura 23 – Separatore a compressione elicoidale presso azienda di Castel Gabbiano (CR)

Il separato solido viene in parte utilizzato per la lettiera delle cuccette delle bovine, mentre la parte restante viene inviata, insieme alla frazione liquida, a un impianto di compostaggio.

4.1.2 Gli impianti di trattamento con membrane

Il primo degli impianti di trattamento con membrane è sito in un'azienda agricola presso Lastrup (Bassa Sassonia, Germania), dove opera sull'effluente di un impianto di digestione anaerobica alimentato con deiezioni avicole, liquame suino e insilato di mais in rapporto 1:4:5, per un totale di circa 90 t/giorno. Nella sequenza di operazioni a carico del digestato la prima è costituita dal passaggio in un separatore a compressione elicoidale di marca FAN (Figura 24).



Figura 24 – Separatore a compressione elicoidale presso azienda di Lastrup (D)

La frazione solida viene accumulata su platea coperta, mentre quella liquida viene inviata allo stadio successivo, costituito dal passaggio in centrifuga orizzontale (di marca Pieralisi) previa aggiunta di flocculanti (Figura 25).



Figura 25 – Centrifuga presso azienda di Lastrup (D)

La frazione solida viene accumulata su platea coperta assieme ai solidi separati dalla compressione elicoidale, mentre il chiarificato viene inviato a un impianto di ultrafiltrazione, realizzato dalla ditta EnviTec Biogas, che comprende 12 unità operanti in parallelo, dotate di membrane ceramiche e mantenute a una pressione di 200 kPa (Figura 26).



Figura 26 – Impianto di ultrafiltrazione presso azienda di Lastrup (D)

Il concentrato in uscita viene ricircolato nella centrifuga dopo aggiunta di flocculanti, mentre il permeato passa nell'impianto di osmosi inversa, sempre di EnviTec Biogas, costituito da colonne filtranti suddivise in una sezione a bassa pressione (900 kPa) e una successiva sezione ad alta pressione (3900 kPa) (Figura 27).



Figura 27 – Impianto di osmosi inversa presso azienda di Lastrup (D)

Il concentrato in uscita da questo stadio finale viene reimpresso nei digestori, mentre il permeato rappresenta lo scarico finale depurato.

Il secondo impianto di filtrazione a membrane è situato in un centro consortile di trattamento presso Inwil, nel cantone di Lucerna in Svizzera, dove vengono raccolti scarti organici di vario tipo. Il trattamento con membrane rappresenta una fase di un processo articolato che prevede in testa un impianto di digestione anaerobica a umido da 45000 t/anno, che tratta liquami bovini e suini, flottati e oli provenienti dall'industria alimentare e vari scarti organici liquidi ad alto potere fermentativo, e un impianto di digestione anaerobica a secco, alimentato con 16000 t/anno tra letami equini, avicoli e bovini, FORSU, residui della manutenzione del verde, sottoprodotti industriali. L'effluente dalla digestione a umido viene miscelato con il liquido derivante dalla spremitura del digestato solido e inviato a una sequenza di separatori costituita da separatore a compressione elicoidale, vibrovaglio, centrifuga; quest'ultimo strumento si avvale di una preliminare aggiunta di flocculanti. Mentre le frazioni solide in uscita da questi strumenti vengono avviate a compostaggio insieme al digestato solido spremuto, il chiarificato finale viene immesso nel sistema di ultrafiltrazione, realizzato dalla ditta A3, dotato di membrane ceramiche che lavorano a una pressione di 0,2-0,4 bar (Figura 28).



Figura 28 – Impianto di ultrafiltrazione presso centro consortile di Inwil (CH)

Il concentrato viene aggiunto alle matrici solide durante il loro compostaggio, mentre il permeato viene inviato all’impianto di osmosi inversa (A3), distinto in tre fasi a pressione crescente, da 25 a 35 a 65 bar (Figura 29).



Figura 29 – Impianto di osmosi inversa presso centro consortile di Inwil (CH)

Il concentrato viene aggiunto al compost per correggerne le caratteristiche nutritive, mentre il permeato viene scaricato nella rete fognaria. Tutte le fasi del trattamento avvengono in ambienti chiusi mantenuti in depressione e dotati di biofiltri.

4.1.3 L'evaporatore sottovuoto

L'impianto pilota di concentrazione sottovuoto è stato installato presso un'azienda dedita all'allevamento di suini da ingrasso situata nel comune di Caravaggio (Bergamo). Come substrato è stato utilizzato l'effluente proveniente dall'impianto di digestione anaerobica aziendale, alimentato con una miscela composta principalmente dai liquami suini aziendali (circa 90 m³/giorno), insilato di mais (circa 20 t/giorno), triticale (10 t/giorno) e farina di mais (2 t/giorno); più precisamente è stata impiegata la frazione liquida di tale effluente, separata per mezzo del separatore a compressione elicoidale aziendale, che viene normalmente usato per ottenere due frazioni entrambe destinate all'impiego agronomico. L'impianto pilota, realizzato dalla ditta Italschell, è stato oggetto di modifiche e adattamenti durante il corso delle prove. Nella prima configurazione era costituito da un unico evaporatore a funzionamento semicontinuo della capacità di 100 L, dotato di pompa di calore e di sistema PLC (Programmable Logic Controller). Lo strumento inizialmente funzionava senza aggiunta di acido, successivamente è stato inserito un serbatoio a monte della camera di evaporazione dove il substrato veniva miscelato con acido solforico in soluzione al 35% immesso da una pompa di dosaggio, fino a raggiungere un valore di pH di 3-4. In seguito, per spingere il processo di concentrazione a tenori più elevati di sostanza secca, a questo primo evaporatore ne è stato aggiunto un secondo, a funzionamento discontinuo, caricato con il prodotto estratto dal primo (Figura 30).



Figura 30 – Concentratore sottovuoto presso azienda di Caravaggio (BG)

Il secondo evaporatore, sempre dotato di pompa di calore e PLC, era di dimensioni più piccole, a fondo conico e provvisto di raschiatore interno per la movimentazione del prodotto. Oltre a ottimizzare lo scambio di calore grazie a forma e dimensioni, il secondo evaporatore permetteva di lavorare un prodotto con più alto contenuto di solidi rispetto al primo. Con il processo bistadio il substrato è stato acidificato fino a un pH di 5,0. L'impianto, nelle sue diverse configurazioni, è stato fatto funzionare per cicli completi di trattamento, di durata tra le 45 e le 60 ore.

4.2 Metodologia dei rilievi

Nei diversi impianti monitorati sono stati misurati i flussi di massa in entrata e in uscita per ogni strumentazione; ciò è stato fatto, nel caso dei liquidi che passavano attraverso flussimetri, per mezzo di questi ultimi, e conversione del valore di volume in valore di massa attraverso il fattore misurato della massa volumica; nel caso degli altri liquidi e dei solidi, per mezzo di pesatura del materiale raccolto in un determinato periodo di tempo. Ciò ha consentito di misurare la capacità oraria di lavoro delle strumentazioni e di calcolare bilanci di massa dei materiali. Le matrici in ingresso e in uscita sono state inoltre campionate e sottoposte ad analisi chimiche, che hanno permesso di valutare la qualità dei prodotti in rapporto a quella dei substrati. Incrociando i dati dei bilanci di massa con quelli di concentrazione dei nutrienti (azoto ma anche fosforo, considerata l'importanza di quest'ultimo a livello ambientale) è stato possibile definire bilanci di nutrienti e le modalità di ripartizione di questi nei prodotti. Per ogni impianto sono state analizzate le seguenti matrici (Tabella 11).

IMPIANTO	SUBSTRATI ANALIZZATI
Separatore a cilindro rotante (Marcon)	<ul style="list-style-type: none"> • Digestato in ingresso • Frazione liquida • Frazione solida
Separatore a compressione elicoidale (Terrassa Padovana)	<ul style="list-style-type: none"> • Digestato in ingresso • Frazione liquida • Frazione solida
Separatore a compressione elicoidale (Teglio Veneto)	<ul style="list-style-type: none"> • Digestato in ingresso • Frazione liquida • Frazione solida
Separatore a compressione elicoidale (Castel Gabbiano)	<ul style="list-style-type: none"> • Digestato in ingresso • Frazione liquida • Frazione solida
Impianto di trattamento con membrane (Lastrup)	<ul style="list-style-type: none"> • Digestato in ingresso • Chiarificato da compressione elicoidale • Solido da compressione elicoidale • Chiarificato da centrifugazione • Solido da centrifugazione • Permeato da ultrafiltrazione • Concentrato da ultrafiltrazione • Permeato da osmosi inversa • Concentrato da osmosi inversa
Impianto di trattamento con membrane (Inwil)	<ul style="list-style-type: none"> • Digestato in ingresso • Chiarificato da separazione solido-liquido • Permeato da ultrafiltrazione • Concentrato da ultrafiltrazione • Permeato da osmosi inversa • Concentrato da osmosi inversa
Evaporatore sottovuoto	<ul style="list-style-type: none"> • Digestato chiarificato in ingresso • Concentrato • Distillato

Tabella 11 – Schema dei substrati analizzati nei vari impianti oggetto di monitoraggio

Per i separatori solido-liquido sono state calcolate sia l'efficienza di separazione semplice E_t , che è stata espressa come percentuale, sia l'efficienza di separazione ridotta E_t' . Per gli

impianti a membrane sono stati calcolati gli indici di abbattimento R sui liquidi chiarificati in uscita dalle varie fasi di processo.

Una valutazione dei consumi di energia è stata possibile per i separatori solido-liquido studiati singolarmente e per l'impianto a membrane di Lastrup. Relativamente ai primi è stato considerato il consumo energetico teorico massimo di energia elettrica basato sulla potenza installata, e rapportando tale consumo orario alla massa di materiale trattato in un'ora si è determinato il consumo specifico. Per quanto riguarda il secondo è stato misurato il consumo di energia elettrica dell'intero apparato di trattamento tramite la lettura di un contatore ad esso collegato, valore rapportabile alla massa trattata nell'intervallo di lettura.

4.3 Le analisi chimiche

Sulle matrici campionate sono stati determinati i seguenti parametri: pH, potenziale Redox, concentrazione di solidi totali (TS, Total Solids) come espressione della concentrazione di sostanza secca, concentrazione di solidi volatili (VS, Volatile Solids) come espressione della concentrazione di sostanza organica, concentrazione di COD, concentrazione di azoto ammoniacale (TAN), concentrazione di azoto totale Kjeldahl (TKN), concentrazione di fosforo totale, concentrazione di potassio totale, conducibilità elettrica (EC, Electrical Conductivity). Il pH e il potenziale Redox sono stati misurati direttamente sul posto utilizzando un analizzatore portatile (SHP 02, Steiel) (Figura 31).



Figura 31 – Misuratore portatile per pH e potenziale Redox

Gli altri parametri nel caso dell'impianto di Lastrup sono stati determinati tramite analisi effettuate presso un laboratorio di analisi secondo protocolli standard (DIN 38414, ISO 11261, ISO 11732, ISO 11885), mentre per gli altri impianti le analisi relative sono state effettuate nel laboratorio dell'area sperimentale dell'impianto di depurazione di Treviso (area gestita da un consorzio interuniversitario costituito tra Università degli Studi di Verona, Università Ca' Foscari di Venezia e Università Politecnica delle Marche), analisi eseguite secondo i protocolli standard per l'analisi delle acque (APAT & IRSA-CNR, 2003), modificati e adattati in caso di analisi di campioni solidi o di consistenza fangosa. Le metodiche usate nel laboratorio di Treviso sono spiegate qui di seguito.

I solidi totali dei campioni solidi o liquidi densi sono stati misurati ponendo porzioni pesate dei campioni in stufa a $+105^{\circ}\text{C}$ per 24 ore, in modo da fare evaporare tutta l'acqua presente e pesare dopo l'estrazione dalla stufa il residuo secco, corrispondente appunto ai TS. Per quanto riguarda i campioni liquidi molto diluiti, un volume noto è stato filtrato attraverso un filtro precedentemente condizionato (24 ore in stufa e 10 minuti in essiccatore) e pesato; il filtro è stato poi posto in stufa a $+105^{\circ}\text{C}$ e pesato dopo 24 ore; la differenza tra questa massa e la tara rappresentata dal filtro può essere rapportata al volume utilizzato.

I solidi volatili dei campioni solidi o liquidi densi sono stati misurati ponendo i residui secchi estratti dalla stufa in muffola a $+600^{\circ}\text{C}$ per altre 24 ore, per bruciare la sostanza organica e pesare al termine le ceneri, che rappresentano la frazione minerale; sottraendo la loro massa a quella iniziale si ricava la massa di sostanza organica. Nel caso di campioni liquidi diluiti si è applicata la stessa procedura sui filtri estratti dalla stufa, sottraendo al valore ottenuto la massa del filtro.

Il COD dei campioni liquidi è stato misurato ossidando la sostanza organica con bicromato di potassio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) con normalità di 0,025 (0,025 N): 10 ml di campione sono stati posti in provetta insieme a una punta di spatola di Ag_2SO_4 (solfato d'argento, catalizzatore dell'ossidazione) e una di HgSO_4 (solfato di mercurio (II), che elimina l'interferenza di Cl^-), aggiungendo poi 5 ml di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, inserendo nella provetta il tubo refrigerante e aggiungendo infine 15 ml di H_2SO_4 concentrato (l'acido solforico favorisce l'ossidazione). Le provette sono state quindi poste in fornello alla temperatura di $+150^{\circ}\text{C}$ per 120 minuti, in modo da portare a termine il processo ossidativo. Dopo il raffreddamento sono state aggiunte 2-3 gocce di ferroina (indicatore) e si è proceduto alla retrotitolazione con FAS (ferroammoniosolfato esaidrato, $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), anch'esso 0,025 N, fino al viraggio di colore da verde a rosso; in questo modo si è potuto titolare l'eccesso di bicromato e di conseguenza determinare la quantità dello stesso bicromato consumata nell'ossidazione e la relativa quantità di COD

ossidata. Per i campioni solidi o con consistenza di fanghi il COD è stato misurato sul materiale essiccato in stufa a $+105^{\circ}\text{C}$ per 48 ore, poi passato in essiccatore; una quantità di 0,2-0,3 g di materiale secco tritato è stata posta nelle apposite provette con una punta di spatola (4,4 g) di Ag_2SO_4 , 20 ml di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2 N, il tubo refrigerante e 20 ml di H_2SO_4 concentrato. Le provette sono state riscaldate in fornello a $+160^{\circ}\text{C}$ per 30 minuti, poi raffreddate e addizionate di acqua distillata. Dopo avere lasciato sedimentare, il supernatante è stato filtrato in un matraccio da 250 ml, portato a volume con acqua distillata. 10 ml di tale soluzione sono stati addizionati con 25 ml di FAS 0,125 N, 2 ml di miscela fosfosolforica e 2-3 gocce di fenantrolina, quindi è stata effettuata la titolazione con bicromato di potassio 0,125 N fino al viraggio di colore da rosso-bruno a blu-verde.

Il TAN è stato misurato utilizzando la stessa procedura per tutti i campioni, per quelli con consistenza di fango l'analisi è stata preceduta da centrifugazione. La frazione liquida (o il campione liquido tal quale) è stata filtrata e 50 ml del filtrato, insieme a 25 ml di soluzione tampone di fosfato, sono stati posti in provetta e distillati raccogliendo il distillato in una beuta contenente 50 ml di H_3BO_3 (acido borico), in modo da mantenere in soluzione l'ammoniaca volatilizzata durante la distillazione, fino a un volume di 200 ml. La soluzione è stata poi travasata in un matraccio da 250 ml portato a volume, quindi una quota è stata trasferita in uno da 50 ml; se necessario venivano effettuate diluizioni. Sono stati aggiunti in ogni matraccio 2 ml di reagente di Nessler, e dopo 10 minuti è stata misurata l'assorbanza a 410 nm tramite spettrofotometro precedentemente tarato con acqua distillata alla quale era stato aggiunto il reattivo di Nessler; il valore dell'assorbanza è proporzionale alla concentrazione di TAN.

Il TKN su campioni liquidi è stato misurato anzitutto sottoponendo a digestione 50 ml di campione con 7 g di K_2SO_4 (solfato di potassio, necessario per innalzare la temperatura di ebollizione), 0,35 g di HgO (ossido di mercurio, catalizzatore) e 10 ml di H_2SO_4 concentrato. Le provette sono quindi state poste in fornello innalzando gradualmente la temperatura attraverso tre fasi ($+160^{\circ}\text{C}$, $+230^{\circ}\text{C}$, $+300^{\circ}\text{C}$) di circa 30 minuti ciascuna, per poi lasciare a $+370^{\circ}\text{C}$ per 2 ore. La digestione degrada le proteine liberando in forma ammoniacale l'azoto, che a questo punto può essere sottoposto a distillazione previa aggiunta di 50 ml di NaOH al 35%; il resto della procedura è lo stesso della misura del TAN. Per i campioni solidi o con consistenza fangosa si è prima proceduto alla solita essiccazione in stufa a $+105^{\circ}\text{C}$ per 48 h con successivo passaggio in essiccatore, dopodiché 0,10-0,15 g di campione tritato sono stati digeriti con le stesse modalità sopra descritte, aggiungendo in questo caso anche 40 ml di acqua distillata.

Il P totale sui campioni liquidi è stato misurato utilizzando 50 ml di campione opportunamente diluito posti in una beuta con tappo a vite e mescolati con 0,4 g di $K_2S_2O_8$ (persolfato di potassio) e 1 ml di H_2SO_4 a molarità 10 (10 M). La beuta chiusa è stata posta in stufa a $+105^\circ C$ per 2 ore; una volta raffreddata sono stati aggiunti 2-3 gocce di fenolftaleina (indicatore) e NaOH 12 N, quest'ultimo goccia a goccia fino al viraggio del colore a rosa. Il campione è stato poi travasato in un matraccio da 100 ml portato a volume e successivamente versato di nuovo nella beuta, dove sono stati aggiunti 10 ml di un reagente preparato mischiando 10 ml di una soluzione di $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (eptamolibdato di esammonio), 25 ml di H_2SO_4 10 M, 10 ml di una soluzione di acido ascorbico e 5 ml di una soluzione di tartrato di ossido di antimonio e potassio emiidrato. Dopo 10 minuti è stato letto il valore di assorbanza a 710 nm su spettrofotometro tarato con acqua distillata alla quale era stato aggiunto il reagente misto. I campioni solidi o con consistenza di fango sono stati preliminarmente essiccati in stufa per 24 ore e poi tenuti in essiccatore per 20 minuti. 0,1-0,2 g del residuo secco sono stati trasferiti in una beuta insieme a 25 ml di una miscela 3:1 di H_2SO_4 e $HClO_4$ (acido perclorico); si è portato il materiale a una temperatura di $+350^\circ C$ lasciandocelo fino alla comparsa di fumi bianchi. Dopo il raffreddamento sono stati aggiunti 25 ml di acido solforico 2,5 M, si è portato al volume di 50 ml circa e si è riscaldato a $+350^\circ C$ fino al dimezzamento del volume. Successivamente l'intero materiale o un'aliquota sono stati messi in un matraccio da 100 ml dove sono stati aggiunti fenolftaleina e NaOH come prima descritto, seguendo da questo momento in poi lo stesso procedimento.

5. RISULTATI E DISCUSSIONE

5.1 La separazione solido-liquido

I materiali in ingresso e in uscita relativi al separatore a cilindro rotante (Marcon) sono stati caratterizzati dai seguenti valori analitici medi (Tabella 12).

	TS	VS	TKN	P
	%	%	g/kg	g/kg
Digestato in ingresso	7,9	5,6	7,950	0,215
Frazione liquida	6,1	4,2	7,650	0,145
Frazione solida	22,5	19,3	9,450	0,778

Tabella 12 – Caratterizzazione analitica delle matrici in ingresso e in uscita del separatore a cilindro rotante con rulli (Marcon)

In particolare, il separato solido presenta un tenore abbastanza alto di sostanza secca, comunque in linea con quello riscontrato in altre prove con questo tipo di strumento, mentre la concentrazione di N risulta elevata e quella di P decisamente bassa (Figura 32).



Figura 32 – Separato solido ottenuto dal separatore a cilindro rotante con rulli (Marcon)

A fronte di una portata in ingresso di 14,6 t/ora, si sono registrati flussi di liquido chiarificato di 13,0 t/ora e di solido di 1,6 t/ora; l'11% della massa è finito nel solido. La rimozione della sostanza secca nel solido è risultata del 31%, non particolarmente alta considerando che la matrice in ingresso ha un contenuto di solidi abbastanza elevato; quella dell'azoto (TKN) è

risultata del 13%, in linea con i dati bibliografici; per il fosforo è risultata del 40%, valore non elevato se si tiene presente il tipo di substrato. Il calcolo dell'efficienza di separazione ridotta (E_t') ha mostrato i seguenti risultati: 0,22 per la sostanza secca, 0,02 per N, 0,33 per P. Il consumo energetico specifico massimo è risultato di 1,2 kWh/t, ricadente quindi nell'intervallo riportato in letteratura per i liquami bovini.

Per il separatore a compressione elicoidale di Terrassa Padovana le matrici in ingresso e in uscita hanno mostrato i seguenti caratteri analitici medi (Tabella 13).

	TS	VS	TKN	P
	%	%	g/kg	g/kg
Digestato in ingresso	6,9	5,8	4,550	0,150
Frazione liquida	5,8	4,8	4,420	0,117
Frazione solida	22,7	18,8	6,250	0,690

Tabella 13 – Caratterizzazione analitica delle matrici in ingresso e in uscita del separatore a compressione elicoidale di Terrassa Padovana

La frazione solida ha un tenore di sostanza secca piuttosto basso in rapporto alle prestazioni medie di questo tipo di separatore, mentre la concentrazione di N appare alta (Figura 33).



Figura 33 – Separato solido ottenuto dal separatore a compressione elicoidale di Terrassa Padovana

La portata in ingresso era di 17,1 t/ora, quella del liquido in uscita di 16,1 e quella del solido in uscita di 1,0; dunque il 6% della massa è stato trattenuto nel solido. La rimozione della sostanza secca è risultata del 20% (bassa), quella di N dell'8% (abbastanza bassa), quella di P

del 27%. L'E_t' è risultato di 0,15 per la sostanza secca, 0,02 per N, 0,22 per P; rispetto ai valori ottenuti da Møller *et al.* (2000), l'E_t' della sostanza secca risulta più basso (là si andava da 0,16 a 0,33), quello di N analogo (là era 0,01-0,02), quello di P alto (là da 0,08 a 0,23). Il consumo energetico specifico massimo è stato quantificato in 0,3 kWh/t, corrispondente all'estremo inferiore dell'intervallo citato in letteratura.

Passando al separatore a compressione elicoidale di Teglio Veneto, la caratterizzazione analitica dei substrati in ingresso e in uscita è risultata mediamente la seguente (Tabella 14).

	TS	VS	TKN	P
	%	%	g/kg	g/kg
Digestato in ingresso	7,1	4,5	7,490	0,150
Frazione liquida	4,7	2,7	7,450	0,096
Frazione solida	30,1	23,1	7,570	0,645

Tabella 14 – Caratterizzazione analitica delle matrici in ingresso e in uscita del separatore a compressione elicoidale di Teglio Veneto

La frazione solida in questo caso ha un tenore di sostanza secca più elevato rispetto al separatore precedente, e pure il contenuto in N appare maggiore, mentre quello di P è invece appena inferiore. La portata rilevata è stata di 16,5 t/ora, ripartita in 14,9 t/ora di liquido e 1,6 t/ora di solido, con il 10% della massa rimasto nel solido. Per la sostanza secca la rimozione nella frazione solida è risultata del 41%, più che doppia rispetto al separatore precedente e maggiormente in accordo con i valori bibliografici; per N è risultata del 10%, anche qui migliore del separatore precedente, così come per P (42%). Sono stati calcolati E_t' di 0,34 per la massa, più alto dei valori trovati da Møller *et al.* (2000), di 0 per N, più basso, e di 0,36 per P, più alto. Il consumo energetico specifico massimo è risultato di 0,2 kWh/t, decisamente basso.

Il separatore a compressione elicoidale di Castel Gabbiano è stato caratterizzato dai seguenti valori medi delle matrici (Tabella 15).

	TS	VS	TKN	P
	%	%	g/kg	g/kg
Digestato in ingresso	7,5	5,9	3,575	0,145
Frazione liquida	4,1	3,1	3,390	0,095
Frazione solida	29,5	21,8	4,700	0,460

Tabella 15 – Caratterizzazione analitica della matrice in ingresso e in uscita del separatore a compressione elicoidale di Castel Gabbiano

La frazione solida è caratterizzata da un tenore in sostanza secca simile a quello relativo al separatore di Teglio Veneto, mentre rispetto ai due separatori precedenti dello stesso tipo risultano più basse sia la concentrazione di N sia quella di P. La portata in ingresso era di 25,0 t/ora, con 21,5 t/ora di chiarificato e 3,5 t/ora di solido; il 14% della massa si ritrova nella frazione solida. La rimozione della sostanza secca è stata del 55%, mentre per N è stata del 18% e per P del 44%, con una prestazione complessiva dunque superiore rispetto ai due separatori precedenti. L'E_t' è risultato 0,48 per la sostanza secca (nettamente più alto in confronto ai valori realizzati da Møller *et al.*, 2000), 0,05 per N (anch'esso più alto), 0,35 per P (pure più alto). Il consumo energetico specifico massimo è stato di 0,2 kWh/t, valore basso analogo a quello rilevato a Teglio Veneto.

Per quanto riguarda il separatore a compressione elicoidale di Lastrup, i parametri analitici medi delle matrici sono i seguenti (Tabella 16).

	TS	VS	TKN	P
	%	%	g/kg	g/kg
Digestato in ingresso	7,1	5,3	4,960	2,250
Frazione liquida	5,9	4,2	4,780	2,000
Frazione solida	19,8	17,8	6,660	5,160

Tabella 16 – Caratterizzazione analitica delle matrici in ingresso e in uscita del separatore a compressione elicoidale di Lastrup

La frazione solida ha un tenore di sostanza secca basso, anche in confronto agli altri separatori analizzati, mentre il contenuto di P appare nettamente più alto. La portata in ingresso di 3,6 t/ora è stata ripartita in un flusso liquido di 3,3 t/ora e in un flusso solido di 0,3 t/ha, con il 9% della massa nel solido. È stata calcolata una rimozione del 25% per la sostanza secca, bassa, del 12% per N e del 20% per P; l'E_t' è stato di 0,18 per la sostanza secca, di 0,03 per N, di 0,12 per P, valori sostanzialmente in linea con quelli di Møller *et al.* (2000).

Riepilogando, le efficienze riscontrate si collocano in un intervallo abbastanza ampio di valori, anche laddove gli strumenti impiegati sono stati dello stesso genere (Figure 34 e 35).

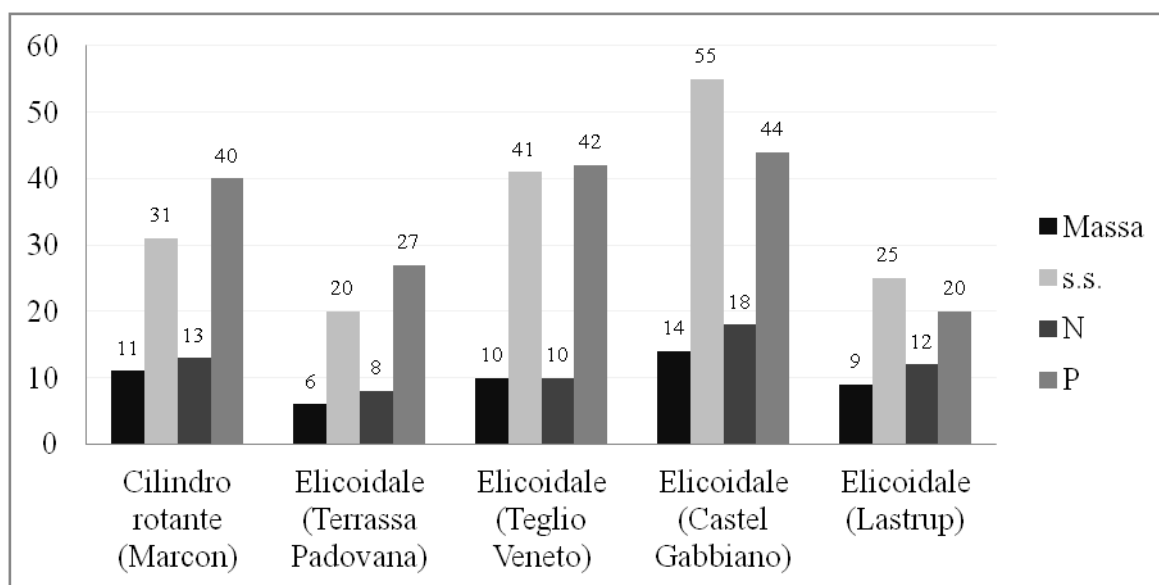


Figura 34 – Percentuale di vari parametri separata nella frazione solida dopo passaggio nei diversi separatori analizzati

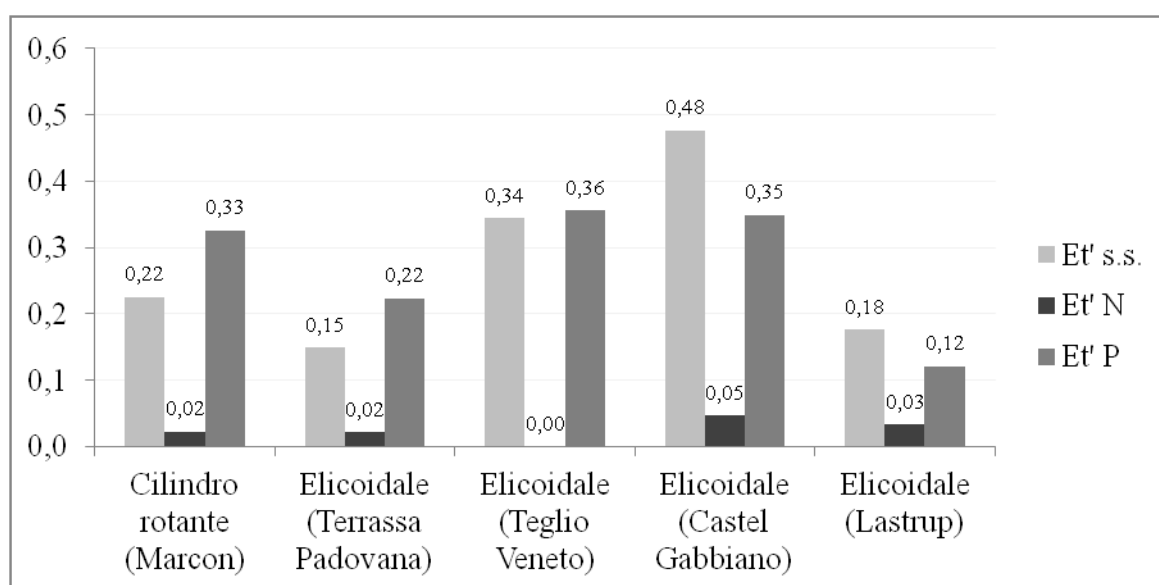


Figura 35 – Efficienza di separazione ridotta riferita a diversi parametri per i separatori analizzati

Le prestazioni dei separatori a compressione elicoidale si collocano in un intervallo ampio, di cui si può rendere conto, oltre che con i differenti modelli e relative differenze nelle dimensioni delle aperture, con la notevole variabilità dei substrati, derivanti in tutti i casi da processi di codigestione, con diversa alimentazione; il separatore a cilindro rotante monitorato si pone all'interno dell'intervallo, con valori di efficienza intermedi. Un'indicazione che si può trarre riguarda quindi il fatto che l'utilizzo di un determinato tipo di separatore non dà automaticamente la garanzia di una determinata efficienza, in quanto il risultato è molto legato sia allo specifico modello che alle condizioni di uso. Nel caso di Lastrup, l'efficienza

relativamente bassa dello strumento deve comunque essere valutata tenendo conto che si tratta soltanto del primo passaggio di un trattamento multistadio più articolato.

5.2 La filtrazione con membrane

Nell'impianto di Lastrup sono stati analizzati il digestato iniziale e liquidi e solidi in uscita dalle varie fasi di trattamento, con i seguenti risultati medi (Tabelle 17 e 18).

	pH	Redox	TS	VS	COD	N	NH ₄ ⁺ -N	P	K	EC
		mV	%	%	mg/L	g/L	g/L	g/L	g/L	mS/cm
Digestato in ingresso	7,9	-411,5	7,1	5,3	56500	4,960	2,280	2,250	5,355	21,6
Chiarificato da compressione elicoidale	7,8	-412,7	5,9	4,2	57000	4,780	2,270	2,000	5,485	25,3
Chiarificato da centrifugazione	8,1	-77,3	2,4	1,5	16200	3,750	2,130	0,275	4,255	21,5
Permeato da ultrafiltrazione	7,8	-153,3	0,8	0,3	4660	1,930	1,590	0,050	2,740	19,0
Permeato da osmosi inversa	8,1	-101,5	0,1	n.d.	n.d.	0,085	0,025	n.d.	0,045	0,3

Tabella 17 – Caratterizzazione analitica del digestato iniziale e dei liquidi chiarificati in uscita dalle varie fasi di trattamento nell'impianto di Lastrup (n.d. = not detected, sotto la soglia di rilevabilità)

	TS	VS	N	NH ₄ ⁺ -N	P	K
	%	%	%	%	%	%
Solido da compressione elicoidale	19,8	17,8	0,666	0,184	0,516	0,521
Solido da centrifugazione	15,9	12,1	1,075	0,217	0,733	0,470
Concentrato da ultrafiltrazione	2,9	2,1	0,446	0,221	0,045	0,413
Concentrato da osmosi inversa	2,9	0,7	0,692	0,543	0,008	0,997

Tabella 18 – Caratterizzazione analitica dei solidi e dei liquidi concentrati in uscita dalle varie fasi di trattamento nell'impianto di Lastrup

A livello di frazioni chiarificate l'obiettivo del trattamento è quello di raggiungere il massimo grado di abbattimento a livello sia di solidi, organici e non, sia di nutrienti; appare chiaro come in effetti ogni anello della catena dia un contributo all'abbattimento di queste componenti, che si riducono progressivamente fino all'azzeramento totale o quasi (Figure 36 e 37).

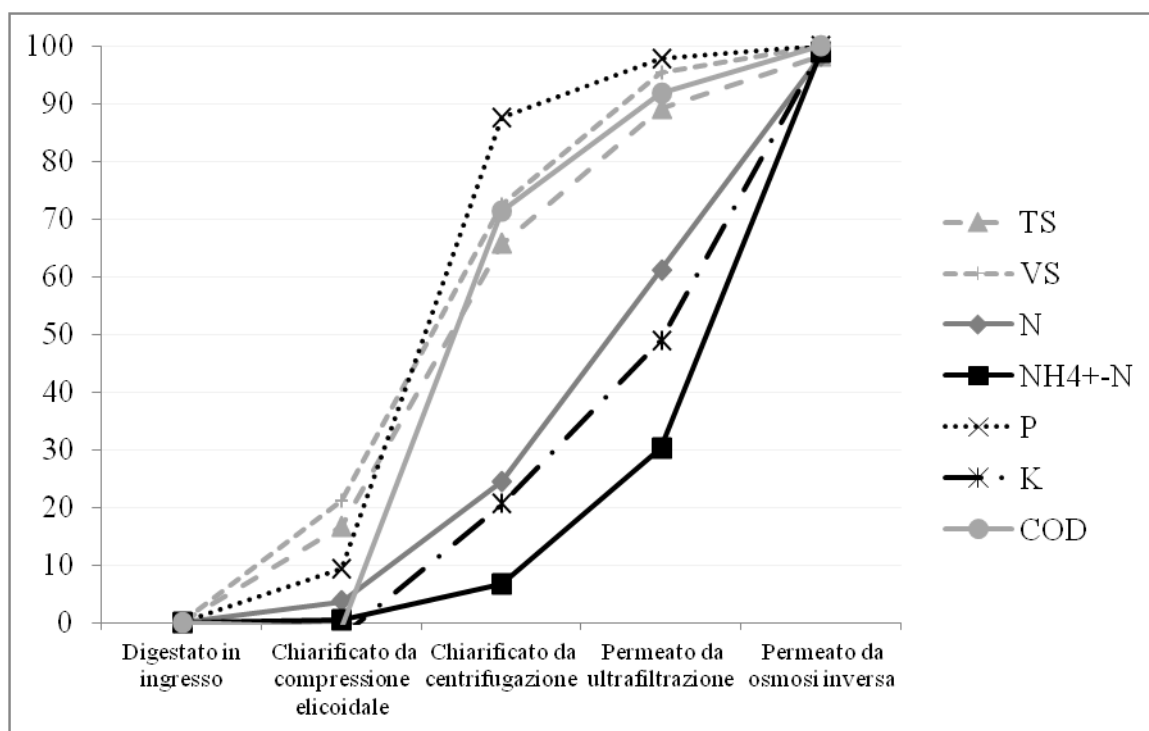


Figura 36 – Indici di abbattimento percentuale, rispetto al substrato iniziale, della concentrazione di diverse componenti nelle frazioni chiarificate in uscita dalle varie fasi di trattamento (Lastrup)



Figura 37 – Frazioni chiarificate in uscita dalle varie fasi (Lastrup): da sinistra a destra, liquido dal separatore a compressione elicoidale, liquido dalla centrifuga, permeato dall'ultrafiltrazione, permeato dall'osmosi inversa

L'abbattimento risulta differenziato tra le varie componenti, come risulta immediatamente percepibile dagli andamenti delle linee del grafico. L'abbattimento dei solidi è imputabile principalmente alla separazione solido-liquido, che con i due separatori abbinati garantisce una riduzione del 65,6% dei TS e del 72,5% dei VS; l'ultrafiltrazione spinge questi valori all'89,2% (TS) e al 95,3% (VS), mentre l'osmosi inversa permette di raggiungere un valore finale del 98,2% per i TS e del 100% per i VS, questi ultimi non rintracciabili nel permeato finale. Il COD ha seguito un percorso simile, venendo ridotto del 71,3% dopo centrifugazione (la compressione elicoidale non ha avuto alcun effetto di riduzione su di esso), del 91,8% dopo ultrafiltrazione e del 100% dopo osmosi inversa. Il P, che tra i tre nutrienti analizzati è quello maggiormente legato alla frazione solida sospesa, ha avuto un andamento analogo, con un abbattimento nella fase di separazione solido-liquido addirittura dell'87,5%, del 97,7% includendo l'ultrafiltrazione e del 100% dopo osmosi inversa. Le cose sono andate diversamente per N e K. Per N si sono registrati abbattimenti solo del 24,4% con la separazione solido-liquido (valore peraltro nella norma), del 61,1% dopo ultrafiltrazione e del 98,3% dopo osmosi inversa; in particolare l'azoto in forma di ione ammonio, forma difficile da trattenere con azione meccanica, risultava abbattuto dopo le prime due fasi solo del 6,6%, dopo ultrafiltrazione del 30,3%, dopo osmosi inversa del 98,9%, confermando come solo quest'ultima riesca a trattenerlo efficacemente. Infine il K è stato rimosso per il 20,5% dalla separazione solido-liquido (da notare che la compressione elicoidale ne ha addirittura elevato la concentrazione), per il 48,8% dopo ultrafiltrazione e per il 99,2% dopo osmosi inversa.

Riguardo alle prestazioni specifiche dell'ultrafiltrazione, basandosi sempre sulle concentrazioni in ingresso e in uscita, l'abbattimento dei TS è stato del 68,4%, quello dei VS dell'82,9%, quello del COD del 71,2%, quello dell'azoto totale del 48,5%, simile a quello riportato in test di laboratorio da Fugere *et al.* (2005) per il TKN (50%), quello di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ del 25,4%, quello del P dell'81,8%, quello del K del 35,6%. L'osmosi inversa ha abbattuto le concentrazioni di TS dell'83,1%, di VS del 100%, di COD del 100%, di N totale del 95,6%, di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ del 98,4%, di P del 100%, di K del 98,4%. Si tratta di valori senz'altro buoni, pur non essendo elevato l'abbattimento dei solidi totali, che dimostrano come su scala commerciale sia possibile replicare prestazioni ottenute su scala ridotta. I valori analitici riferiti al permeato comunque escludono la possibilità di uno scarico diretto in acque superficiali, il quale peraltro richiederebbe il rispetto costante di una serie di soglie relative anche ad altri parametri; si conferma quindi la necessità di trovare per questo prodotto altre destinazioni.

A livello di frazioni solide, il materiale palabile separato dalla centrifuga, pur con un'umidità elevata, ha caratteristiche in linea con quelle solitamente ottenute con la centrifugazione (Figura 38).



Figura 38 – Frazione solida da compressione elicoidale (a sinistra) e da centrifugazione (a destra) nell'impianto di Lastrup

Il concentrato prodotto sia con l'ultrafiltrazione sia con l'osmosi inversa è invece un materiale liquido, non palabile, che nell'impianto oggetto di studio veniva ricircolato nella centrifuga (il primo) e nei reattori di digestione aerobica (il secondo), evitandone in tal modo lo smaltimento, ma generando così un accumulo di nutrienti nella linea di trattamento dei reflui. La massa di prodotto in uscita dal primo separatore è stata quantificata in 3,275 t/ora; a questa veniva aggiunto il concentrato della fase di ultrafiltrazione (1,688 t/ora) per un'alimentazione complessiva della centrifuga pari a 4,963 t/ora, ripartite in 0,945 t/ora di solido e 4,018 t/ora di liquido inviato all'ultrafiltrazione, che oltre alle 1,688 t/ora di concentrato produceva 2,330 t/ha di permeato, inviato all'osmosi inversa, da cui uscivano 0,620 t/ora di concentrato e 1,710 t/ora di permeato. Se si considera che i prodotti che effettivamente escono dalla linea di trattamento sono le frazioni solide generate dai separatori e concentrato e permeato risultanti dall'osmosi inversa (in quanto il concentrato da ultrafiltrazione è ricircolato internamente), la massa in ingresso si suddivide tra questi prodotti nel modo seguente (Figura 39).

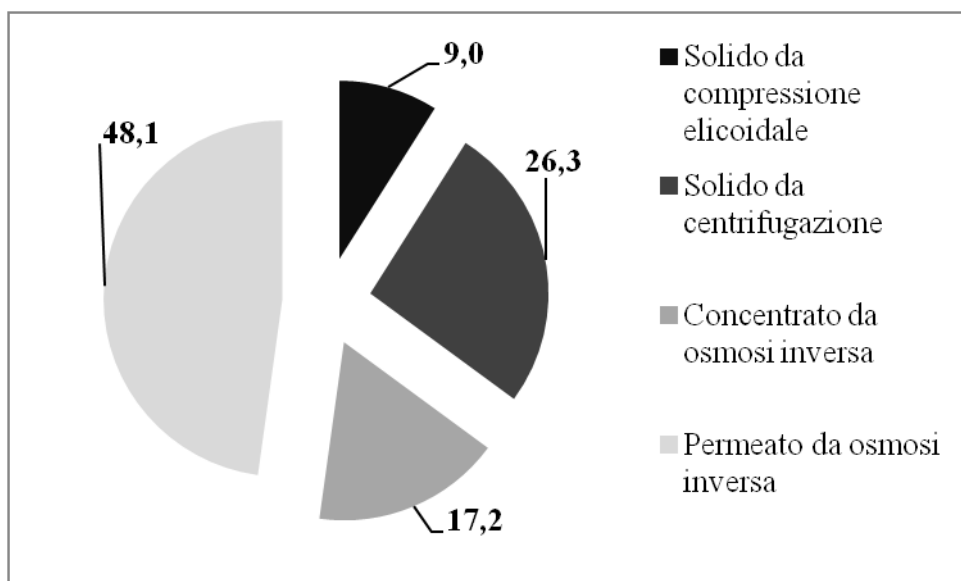


Figura 39 – Ripartizione percentuale della massa in ingresso tra i vari prodotti in uscita (Lastrup)

La massa di refluo da gestire si riduce di quasi la metà (nel complesso rimane il 51,9%), mentre il resto è costituito da acqua quasi depurata. Considerando la concentrazione di N nei vari prodotti si può determinare la distribuzione dei 17,9 kg/ora di N in ingresso tra questi (Figura 40).

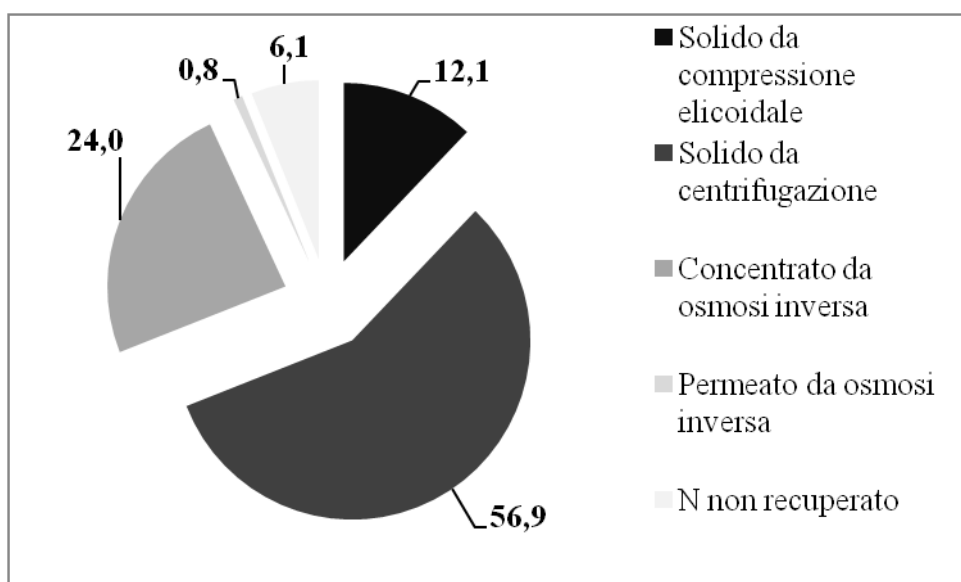


Figura 40 – Ripartizione percentuale dell'azoto in ingresso tra i vari prodotti in uscita (Lastrup)

Si osserva come i prodotti solidi e liquidi concentrati trattengano quote di N superiori rispetto al loro peso percentuale in termini di massa, e ciò è particolarmente vero nel caso del sólido da centrifuga; la percentuale di N che rimane nel permeato finale non raggiunge l'1%. La

percentuale di N non recuperato nei prodotti finali è di poco superiore al 6%, ed è indice di probabili fenomeni di volatilizzazione in qualche fase del processo. Il bilancio del P mostra una preponderanza ancora maggiore del solido in uscita dalla centrifugazione, e una concentrazione della quasi totalità dell'elemento nei due separati solidi, mentre il permeato finale ne risulta praticamente privo. Le due frazioni solide in definitiva riescono a concentrare nel 36,3% della massa il 69% dell'azoto e quasi tutto il fosforo; si tratta di risultati notevoli, che mostrano come una combinazione efficace di semplici separatori solido-liquido possa allontanare dal liquido una quota assai elevata di nutrienti.

Venendo all'efficienza della filtrazione attraverso membrane, l'ultrafiltrazione ha separato il 42,0% della massa in entrata nel concentrato, in cui si ritrovano anche il 50,0% dell'azoto e il 68,7% del fosforo. Va segnalato che non sono stati rintracciati nei prodotti finali il 20,2% di N, valore consistente ma del resto analogo a quelli riscontrati in prove di osmosi inversa a scala pilota e di laboratorio, né il 20,7% di P. L'osmosi inversa ha separato nel concentrato il 26,6% della massa, il 95,4% di N e la totalità del P, con una dispersione di N minima, dell'1,4%; tenendo conto anche della minore quantità di azoto in ingresso all'osmosi inversa rispetto all'ultrafiltrazione, si capisce che in valore assoluto la quantità di N persa durante l'osmosi inversa è nettamente inferiore rispetto a quella persa durante l'ultrafiltrazione, che appare da questo punto di vista come la fase problematica del trattamento con membrane. Quest'ultimo, nel complesso dei due stadi, ha ripartito la massa per il 57,4% nei concentrati e per il 42,6% nel permeato finale, e l'azoto per il 78,4% nei concentrati e per l'1,0% nel permeato (perdita del 20,6%); il 94,0% del fosforo è rimasto nel concentrato, con una perdita del 6,0%.

Infine, il consumo energetico rilevato è stato tra 20 e 25 kWh/m³ di digestato in ingresso, chiaramente elevato.

Le analisi effettuate sui campioni dell'impianto di Inwil hanno fornito i seguenti risultati medi (Tabella 19).

	pH	TS	VS	COD	TKN	TAN	EC
		%	%	mg/L	g/L	g/L	mS/cm
Digestato in ingresso	7,9	7,5	5,4	57000	5,050	2,575	16,51
Chiarificato da separazione solido-liquido	8,2	2,7	1,6	15800	3,580	2,210	17,85
Permeato da ultrafiltrazione	7,3	0,9	0,3	2000	2,250	1,245	16,02
Concentrato da ultrafiltrazione	8,2	1,8	1,2	7000	4,100	1,950	18,17
Permeato da osmosi inversa	9,5	0,1	n.d.	n.d.	0,030	0,012	0,11
Concentrato da osmosi inversa	7,5	3,1	0,1	5000	5,510	4,250	26,50

Tabella 19 – Caratterizzazione analitica delle matrici in entrata e in uscita nelle varie fasi di trattamento nell'impianto di Inwil (n.d. = not detected, sotto la soglia di rilevabilità)

Con questi valori, non molto dissimili da quelli rilevati nell'impianto di Lastrup, sono stati calcolati indici di abbattimento che seguono andamenti sostanzialmente analoghi (Figure 40 e 41).

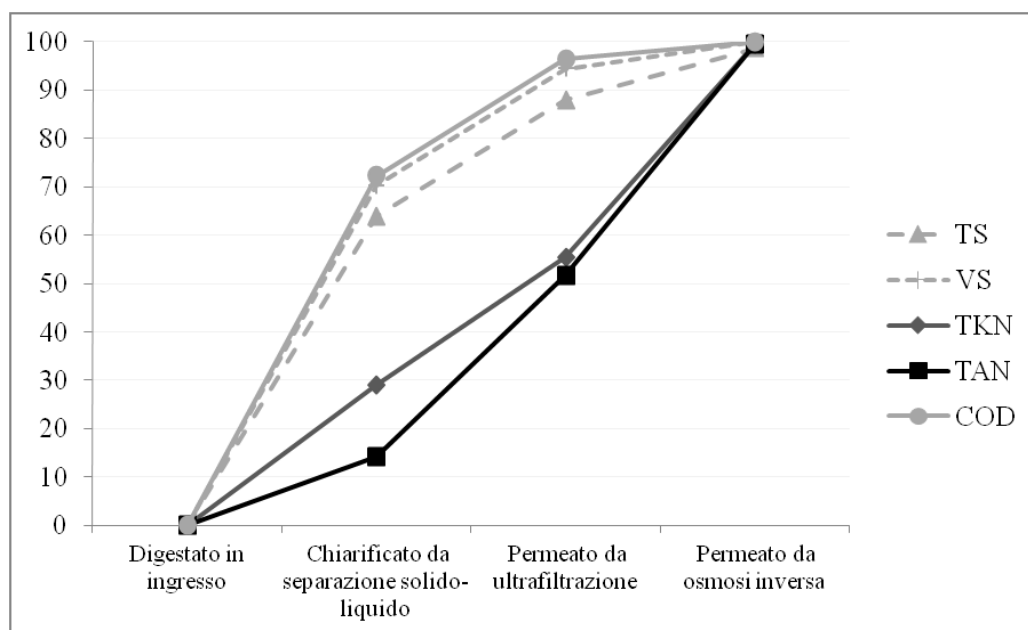


Figura 40 – Indici di abbattimento percentuale, rispetto al digestato in ingresso, della concentrazione di diverse componenti nelle frazioni chiarificate in uscita dalle varie fasi (Inwil)



Figura 41 – Frazioni chiarificate in uscita dalle varie fasi (Inwil): da sinistra a destra, liquido dal vibrovaglio, liquido dalla centrifuga, permeato dall’ultrafiltrazione, permeato dall’osmosi inversa

La concentrazione di TS e VS è stata ampiamente abbattuta nella separazione solido-liquido preliminare (del 64,0% per i TS, del 70,4% per i VS), e l’ultrafiltrazione ha permesso di raggiungere valori di 88,0% (TS) e di 94,4% (VS), fino al 98,7% (TS) e al 100% (VS) ottenuti grazie all’osmosi inversa. Il COD è stato ridotto del 72,3% dopo separazione solido-liquido, del 96,5% dopo ultrafiltrazione e del 100% dopo osmosi inversa. Il TKN è stato ridotto tramite separazione solido-liquido del 29,1%, valore salito a 55,4% dopo ultrafiltrazione e a 99,4% dopo osmosi inversa; per il TAN i valori sono stati, nell’ordine, 14,2%, 43,7%, 99,0%.

Calcolando gli indici in riferimento alle singole fasi, l’ultrafiltrazione ha ridotto i TS del 66,7%, i VS dell’81,3%, il COD dell’87,3%, il TKN del 37,2%, il TAN del 43,7%. L’osmosi inversa invece ha abbattuto i TS dell’88,9%, i VS e il COD del 100%, il TKN del 98,7% e il TAN del 99,0%, prestazioni nel complesso superiori rispetto all’impianto di Lastrup. Il permeato finale presenta caratteristiche migliori dal punto di vista del contenuto azotato, ma è comunque destinato allo scarico in fognatura e non in acque superficiali.

L’ottenimento di risultati qualitativi comparabili in contesti diversi e con l’utilizzo di substrati diversi mostra come il processo di filtrazione che combina ultrafiltrazione e osmosi inversa possa dare costanza di risultati quando applicato su scala reale, risultati peraltro validi in termini di efficienza nella rimozione di nutrienti, ottenuti con reflui non così diluiti come quelli spesso usati in prove che coinvolgevano sistemi a membrane (la concentrazione di TAN era in entrambi i casi superiore a 2 mg/L).

5.3 La concentrazione sottovuoto

Il processo di evaporazione sottovuoto nella sua configurazione iniziale (un unico stadio, senza correzione del pH) è stato caratterizzato mediamente dai seguenti parametri chimici delle matrici in ingresso e in uscita (Tabella 20).

	pH	TS	VS	TKN	TAN
		%	%	g/kg	g/kg
Digestato chiarificato in ingresso	7,6	3,4	1,8	4,550	2,330
Concentrato	8,6	15,1	11,4	5,350	1,475
Distillato	7,7	n.d.	n.d.	3,725	2,550

Tabella 20 – Caratterizzazione analitica delle matrici in entrata e in uscita dell’evaporatore sottovuoto monostadio senza correzione del pH (n.d. = not detected, sotto la soglia di rilevabilità)

Della massa in ingresso, l’80% è passato nel distillato, mentre il 20% è rimasto nel concentrato; nel distillato è stato ritrovato il 78% dell’azoto, contro il 22% rimasto nel concentrato. Se da un punto di vista della massa si è riusciti a ridurla a un quinto del valore iniziale, senza comunque spingere molto avanti il processo e limitandosi a una concentrazione finale di poco più del 15%, il massiccio trasferimento di N nel distillato (N qui presente anche in forma non ammoniacale, precisamente organica) è andato chiaramente contro gli stessi obiettivi del trattamento, mostrando come un pH di 7,6 nel substrato sia assolutamente inappropriato. Tra l’altro tale pH, come accaduto anche in prove di laboratorio (Bonmatí & Flotats, 2003), ha subito un aumento durante il trattamento, portandosi a 8,6. L’acidificazione preliminare ha portato a risultati molto diversi (Tabella 21).

	pH	TS	VS	TKN	TAN
		%	%	g/kg	g/kg
Digestato chiarificato in ingresso	7,9	3,3	2,3	3,658	2,360
Concentrato	4,6	15,0	12,7	18,700	7,880
Distillato	3,2	n.d.	n.d.	0,010	0,010

Tabella 21 – Caratterizzazione analitica delle matrici in entrata e in uscita dell’evaporatore sottovuoto monostadio con correzione del pH (n.d. = not detected, sotto la soglia di rilevabilità)

L'azoto in questo caso è rimasto per oltre il 99% nel concentrato, il quale, con un tenore di sostanza secca del 15%, è risultato contenere 18,700 g/kg di TKN, valore comparabile a quelli ottenuti in laboratorio da Bonmatí & Flotats (2003), con un pH molto basso di 4,6. Il pH del distillato è risultato ancora più basso (3,2), e la sua qualità in termini di contaminazioni azotate decisamente buona, con solo 10 mg/kg di azoto, in forma esclusivamente ammoniacale. Il concentrato rimane comunque, con il processo monostadio, un prodotto liquido (Figura 42).



Figura 42 – Prodotti dell'evaporazione sottovuoto: digestato chiarificato (a sinistra), concentrato (al centro) e distillato (a destra)

Con il processo bistadio le matrici in gioco hanno mostrato le seguenti caratteristiche analitiche medie (Tabella 22).

	pH	TS	VS	TKN	TAN
		%	%	g/kg	g/kg
Digestato chiarificato in ingresso	7,6	3,3	2,1	3,377	2,450
Concentrato I stadio	6,0	14,8	10,3	16,890	12,250
Distillato I stadio	5,2	n.d.	n.d.	0,098	0,049
Concentrato II stadio		63,0	43,2	55,000	40,000

Tabella 22 – Caratterizzazione analitica delle matrici in entrata e in uscita dell'evaporatore sottovuoto bistadio con correzione del pH (n.d. = not detected, sotto la soglia di rilevabilità)

L'acidificazione iniziale, per abbassare il pH da 7,6 a 5,0, ha richiesto 32 l/m³ di acido solforico al 35%, quantità non certo trascurabile. Il primo stadio è stato portato avanti, come nei casi precedenti, fino a concentrare la sostanza secca a un valore del 15% circa, ottenendo stavolta una concentrazione di TKN un po' più bassa (16,890 g/kg) nel prodotto concentrato, mentre il distillato, con un pH più alto di un paio di punti rispetto al processo monostadio, ha mostrato una qualità inferiore in termini di presenza di azoto, pur rimanendo su valori bassi (98 mg/kg di TKN, per la metà in forma organica). Mentre il bilancio di massa è rimasto lo stesso rispetto al processo monostadio (80% del materiale in ingresso nel distillato, 20% nel concentrato), quello dell'azoto ha mostrato un leggero spostamento verso il condensato (2%, contro il 98% nel concentrato). Il secondo stadio è stato spinto ben oltre i valori comunemente ritenuti tecnicamente possibili per la concentrazione sottovuoto, raggiungendo il 63% di sostanza secca, con un contenuto di TKN di 55 g/kg (Figura 43).



Figura 43 – Concentrato solido risultante dal processo di evaporazione sottovuoto a due stadi

In questo solido finale rimangono il 6% della massa immessa all'inizio del primo stadio, poiché un 14% si allontana con il distillato prodotto durante il secondo stadio, e il 97% dell'azoto (nel distillato del secondo stadio si ritrova l'1% del totale iniziale). Indubbiamente si tratta di una riduzione di volume drastica rispetto al prodotto in uscita dal primo stadio (di oltre due terzi), che in linea teorica dovrebbe esaltare i vantaggi del processo di concentrazione, producendo, anziché un liquido denso non facilmente gestibile in quanto difficilmente movimentabile tramite pompe, un solido (comunque non realmente stabilizzato né privo di odore). Bisogna però mettere in evidenza che durante il secondo stadio il materiale ha teso fortemente a incrostarsi sulle pareti e sul miscelatore, fattore che può creare tra l'altro

problemi di svuotamento del reattore, e può risultare problematico in caso di passaggio alla scala commerciale (Figura 44).



Figura 44 – Interno del secondo evaporatore, con in evidenza il miscelatore, durante la concentrazione sottovuoto

Riguardo al distillato, dovendosene escludere lo scarico in acque superficiali per l'impossibilità di mantenersi in modo stabile nei limiti imposti dalla legge per i vari parametri chimici, occorre individuare soluzioni alternative, che tengano conto del basso valore di pH (fin sotto 4). Un utilizzo possibile (che potrebbe riguardare anche il permeato da filtrazione con membrane) potrebbe essere quello della reimmissione nei digestori anaerobici per diluire le biomasse in entrata, impiego non interessante per la totalità delle aziende (ad esempio la stessa dove si sono svolte le prove, il cui digestore tratta liquami suini e il materiale in digestione è di per sé diluito), ma ipotizzabile altrove; l'acidità del liquido rende però questa opzione difficilmente praticabile, a meno di correggerne il pH. Va tenuto presente che anche il concentrato raggiunge valori di pH bassi, anche se più alti rispetto al distillato (comunque anche sotto 5), con minori possibilità di correzione; questa acidità andrà valutata ai fini di un suo corretto impiego.

Comunque il processo si è dimostrato fattibile anche a scala pilota, riuscendo a produrre, previa indispensabile acidificazione (con elevate quantità di acido, consumo da verificare nel trasferimento a scala commerciale), un condensato quasi depurato, e a trattenere la quasi totalità dell'azoto in una matrice che può raggiungere concentrazioni anche molto consistenti di sostanza secca.

6. CONCLUSIONI

I risultati emersi dall'analisi dei tre tipi di tecnologie di trattamento vanno ovviamente inquadrati nel contesto dell'attuale grado di sviluppo di ognuno dei tipi, che è molto diverso. La separazione solido-liquido si conferma come tecnica in grado di concentrare quantità anche rilevanti di azoto (sebbene in misura minore rispetto al fosforo) in un volume abbastanza limitato di solidi; la combinazione di separatori diversi in serie ha dato risultati notevoli, indicando che tale combinazione potrebbe in alcune realtà essere di per sé sufficiente a garantire un'adeguata riduzione del contenuto di nutrienti nel liquame. Il futuro progresso tecnico nel settore, oltre che allo sviluppo di strumentazioni innovative da affiancare a quelle già collaudate, potrà quindi essere indirizzato alla messa a punto di combinazioni efficaci di macchinari diversi.

In caso in cui occorra raggiungere livelli elevati di depurazione la filtrazione con membrane appare come soluzione tecnicamente fattibile, anche a scala reale, pur venendo confermato il fatto che lo scarico in acque superficiali non è un'opzione plausibile per il permeato. Un giudizio sulla completa praticabilità del sistema a membrane a scala reale non è però di fatto ancora esprimibile, in quanto questa analisi preliminare ha permesso di quantificare i livelli di abbattimento dei nutrienti e le modalità di ripartizione delle masse e dei nutrienti stessi, ma non ha previsto un monitoraggio del sistema a lungo termine, non permettendo quindi di evidenziare gli effetti del fouling, problema di primaria importanza, come è stato sottolineato, in questi processi; inoltre rimangono da quantificare in modo preciso costi energetici ed economici, fattori che saranno determinanti nel consentire o meno l'introduzione del trattamento nella realtà zootecnica.

L'evaporazione sottovuoto si è dimostrata fattibile a scala pilota, permettendo tra l'altro di raggiungere tenori di sostanza secca ben al di sopra di quelli indicati dalla bibliografia; la convenienza di spingere così oltre il processo non è però sicura né da un punto di vista tecnico, per i problemi di incrostazione segnalati, né da un punto di vista energetico ed economico. Anche in questo caso la tecnica dovrà essere adeguatamente valutata sotto questi punti di vista, tenendo presente che i costi stimabili basandosi sulla scala pilota possono differire sostanzialmente da quelli riscontrabili in scala reale.

Un elemento che dovrà essere oggetto di attenzione per tutte le tecnologie esaminate è l'utilizzo dei prodotti ottenuti. Da un lato si hanno frazioni liquide dai contenuti di azoto e altri nutrienti ridotti, che non raggiungono un grado di depurazione tale da poter essere scaricate nei corpi idrici: se per il liquido chiarificato risultante dalla separazione solido-

liquido la destinazione più ovvia è il riciclaggio sul terreno a scopo fertilizzante, l'irrigazione o fertirrigazione delle colture potrebbe essere l'utilizzo del permeato da membrane e del distillato da evaporazione, anche se il grado comunque elevato di purezza può far ipotizzare altri usi. Dall'altro lato, essendo tutte le tecniche analizzate tese alla concentrazione di azoto e altri nutrienti in prodotti a ridotto volume, appare cruciale la valorizzazione di questi prodotti: occorrerà dunque elaborare eventuali strategie di post-trattamento ed effettuare una valutazione della reale validità agronomica di questi materiali, trasformati o meno, mediante prove di fertilizzazione.

BIBLIOGRAFIA

- Alaerts G. J., Rahman Mahbubar M. D., Kelderman P. (1996)**, Performance analysis of a full-scale duckweed-covered sewage lagoon, *Water research* 30 (4), 843-852
- Altieri G., De Luca V., Genovese G. (2003)**, Dairy wastewater treatment using low temperature-vacuum distillation plant, XXX CIOSTA – CIGRV Congress, Management and technology applications to empower agro-food systems, Turin (Italy), 2003
- APAT, IRSA-CNR (2003)**, Metodi analitici per le acque, *Manuali e linee guida* 29/2003, APAT, Roma
- Baker R. W. (2004)**, Membrane technology and applications, 2nd edition, John Wiley & sons, Chichester
- Balsari P., Airoidi G. (1991)**, Liquami in campo ma con giudizio, *Informatore zootecnico* 15-16, 29-35
- Barbari M., Cini E., Recchia L. (2005)**, La distillazione nel trattamento dei reflui da impianti zootecnici e dell'agroindustria, AIIA 2005 – L'industria agraria per lo sviluppo sostenibile dell'area mediterranea, Catania, 27-30 giugno 2005
- Belhocine D., Grib H., Abdessmned D., Comeau Y., Mameri N. (1998)**, Optimization of plasma proteins concentration by ultrafiltration, *Journal of membrane science* 142, 159-171
- Bernardelli M. (2009)**, Nitrati, cabina di regia ormai dietro l'angolo, *Informatore zootecnico* 10, 6-7
- Bilstad T., Madland M., Espedal E., Hanssen P. H. (1992)**, Membrane separation of raw and anaerobically digested pig manure, *Water science and technology* 25 (10), 19-26
- Birchler D. R., Milke M. W., Marks A. L., Luthy R. G. (1994)**, Landfill leachate treatment by evaporation, *Journal of environmental engineering* 120 (5), 1109-1131
- Bonazzi G., Fabbri C. (2007)**, Soluzioni aziendali per ridurre il carico di azoto, *L'informatore agrario* 1, 43-45
- Bonazzi G., Piccinini S., Fabbri C. (2007)**, Tecnologie innovative per il trattamento dei liquami, *Suinicoltura* 11 (supplemento), 2-11

- Bonmatí A., Flotats X. (2003)**, Pig slurry concentration by vacuum evaporation: influence of previous mesophilic anaerobic digestion process, *Journal of the air & waste management association* 53, 21-31
- Bonmatí A., Campos E., Flotats X. (2003)**, Concentration of pig slurry by evaporation: anaerobic digestion as the key process, *Water science and technology* 48 (4), 189-194
- Borin M., Tocchetto D. (2005)**, Gestione dei reflui, un aiuto dalla fitodepurazione, *Informatore zootecnico* 4, 30-36
- Bourgeois K. N., Darby J. L., Tchobanoglous G. (2001)**, Ultrafiltration of wastewater: effects of particles, mode of operation, and backwash effectiveness, *Water research* 34 (1), 77-90
- Bouwman A. F. (1998)**, Environmental science: Nitrogen oxides and tropical agriculture, *Nature* 392, 866-867
- Bril J., Salomons W. (1990)**, Chemical composition of animal manure: a modelling approach, *Netherlands journal of agricultural science* 38, 333-351
- Burton C. H. (2007)**, The potential contribution of separation technologies to the management of livestock manure, *Livestock science* 112, 208-216
- Burton C. H., Sneath R. W. (1995)**, Continuous farm scale aeration plant for reducing offensive odours from piggery slurry: control and optimization, *Journal of agricultural engineering research* 60, 271-279
- Cheryan M. (1998)**, Ultrafiltration and microfiltration handbook, Technomic Publication, Lancaster
- Chiumenti R. (2001)**, Costruzioni rurali, Calderini Edagricole, Bologna, 565-596
- Chiumenti R. (2008)**, Azoto e biogas: problemi e prospettive, *Bioenergy International Italia* 3, 12
- Chiumenti R., da Borso F., Guercini S. (1993)**, Guida tecnica per la gestione delle deiezioni zootecniche, Provincia di Padova, Padova
- Chiumenti R., Chiumenti A. (2008)**, Nitro-denitro unica tecnologia collaudata, *L'informatore agrario* 29 (supplemento), 44-46

- Chiumenti R., Chiumenti A. (2009)**, L'utilizzo energetico delle biomasse avicole, *Ambiente e energia – Friuli Venezia Giulia* II (4), 16-21
- Chiumenti R., Chiumenti A., Diaz L. F. (2007)**, A perspective on poultry manure for Italian farmers, *BioCycle* 48 (8), 60-62
- Choi E., Yun Z., Chung T.H. (2004)**, Strong nitrogenous and agro-wastewater: current technological overview and future direction, *Water science and technology* 49 (5-6), 1-5
- Christensen G. L., Dick R. I. (1985)**, Specific resistance measurements: nonparabolic data, *Journal of environmental engineering* 111, 243-257
- Christensen M. L., Keiding K. (2007)**, Filtration model for suspensions that form filter cakes with creep behaviour, *AIChE Journal* 53, 598-609
- Christensen M. L., Hjorth M., Keiding K. (2009)**, Characterization of pig slurry with reference to flocculation and separation, *Water research* 43, 773-783
- Converse J. C., Karthikeyan K. G. (2004)**, Nutrient and solids separation of flushed dairy manure by gravity settling, *Applied engineering in agriculture* 20, 503-507
- Corradini E. (2007)**, Direttiva nitrati e reddito, un peso insostenibile?, *Suinicoltura* 11 (supplemento), 20-23
- Darbi A., Viraraghavan T., Butler R., Corkal D. (2003)**, Pilot-scale evaluation of select nitrate removal technologies, *Journal of environmental science and health, Part A* 38 (9), 1703-1715
- Daufin G., Escudier J. P., Carrere H., Berot S., Fillaudeau L., Decloux M. (2001)**, Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry, *Food and bioproducts processing* 79 (C2), 89-102
- De Roest K. (2008)**, La Direttiva nitrati costa cara alla suinicoltura italiana, *L'informatore agrario* 15, 50-53
- Di H. J., Cameron K. C. (2002)**, Nitrate leaching in temperate agroecosystems: sources, factors and mitigating strategies, *Nutrient cycling in agroecosystems* 46, 237-256
- Diaz-Fierros F., Carmen Villar M., Gil F., Carmen Leiros M., Carballas M., Carballas T., Cabaneiro A. (1987)**, Laboratory study of the availability of nutrients in physical fractions of cattle slurry, *Journal of agricultural science* 108, 353-359

Du Preez J., Norddahl B., Christensen K. (2005), The BIOREK(®) concept: a hybrid membrane bioreactor concept for very strong wastewater, *Desalination* 183, 407-415

Eriksson P. (1988), Nanofiltration extends the range of membrane filtration, *Environmental progress* 7 (1), 58-62

Eriksson L., Alm B., Stenius P. (1993), Formation and structure of polystyrene latex aggregates obtained by flocculation with cationic polyelectrolytes. 1. Adsorption and optimum flocculation concentrations, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects* 70, 47-60

ERSAF (2008), Portale nitrati – Soluzioni tecnologiche,
[<http://www.ersaf.lombardia.it/servizi/Menu/dinamica.aspx?idArea=23152&idCat=23160&ID=23160&TipoElemento=categoria>]

Fabbri C., Bonazzi G., Moscatelli G., Navarotto P. (2008), Soluzioni possibili per ridurre le eccedenze di azoto, *L'informatore agrario* 18, 41-44

FAO (2005), Pollution from industrialized livestock production, *Livestock policy briefs* n.2, FAO, Roma

Fordham A. W., Schwertmann U. (1977), Composition and reactions of liquid manure (gülle), with particular reference to phosphate. I. Analytical composition and reaction with poorly crystalline iron oxide (ferrihydrite), *Journal of environmental quality* 6, 133-136

Fortunato O. (2010), In regola con la direttiva grazie a internet e gps, *Terra e vita* 17, 36-40

Fugere R., Mameri N., Gallot J. E., Comeau Y. (2005), Treatment of pig farm effluents by ultrafiltration, *Journal of membrane science* 255, 225-231

Galloway J. N., Aber J. D., Erisman J. W., Seitzinger S. P., Howarth R. W., Cowling E. B., Cosby B. J. (2003), The nitrogen cascade, *Bioscience* 53, 341-356

Gao Y. C., Liao P. H., Lo K. V. (1993), Chemical treatment of swine wastewater, *Journal of environmental science and health, Part A* 28, 795-807

Gasparini F., Pavan S., Sartori L. (2010), I cantieri di distribuzione dei reflui zootecnici, *Terra e vita* 39, IV-VIII

Georgacakis D., Sievers D. M., Iannotti E. L. (1982), Buffer stability in manure digesters, *Agricultural wastes* 4 (427-441)

- Gregory J. (1973)**, Rates of flocculation of latex particles by cationic polymers, *Journal of colloid and interface science* 42, 448-456
- Gregory J. (1989)**, Fundamentals of flocculation, *Critical reviews in environmental control* 19, 185-229
- Gu J.-D., Qiu W., Koenig A., Fan Y. (2004)**, Removal of high NO_3^- concentrations in saline water through autotrophic denitrification by the bacterium *Thiobacillus denitrificans* strain MP, *Water science and technology* 49 (5-6), 105-112
- Hanaki K., Hong Z., Matsuo T. (1992)**, Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater, *Water science and technology* 26 (5-6), 1027-1036
- Have P. J. W., Chiappini U. (1993)**, Processing of manure surpluses, European conference. Environment agriculture stock farming in Europe, Mantova (Italy), 1993, 29
- Henriksen K., Berthelsen L., Matzen R. (1998)**, Separation of liquid pig manure by flocculation and ion exchange – Part 1: laboratory experiments, *Journal of agricultural engineering research* 69, 115-125
- Hillie T., Hlophe M. (2007)**, Nanotechnology and the challenge of clean water, *Nature Nanotechnology* 2, 663-664
- Hjorth M., Christensen M. L., Christensen P. V. (2008)**, Flocculation, coagulation and precipitation of manure affecting three separation techniques, *Bioresource technology* 99, 8598-8604
- Hjorth M., Nielsen A. M., Nyord T., Hansen M. N., Nissen P., Sommer S. G. (2009)**, Nutrient value, odour emission and energy production of manure as influenced by anaerobic digestion and separation, *Agronomy for sustainable development* 29, 329-338
- Hjorth M., Christensen K. V., Christensen M. L., Sommer S. G. (2010)**, Solid-liquid separation of animal slurry in theory and practice. A review, *Agronomy for sustainable development* 30, 153-180
- Hong S. K., Elimelech M. (1997)**, Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes, *Journal of membrane science* 132 (2), 159-181

Howarth R. W. (1991), Comparative responses of aquatic ecosystems to toxic chemical stress, in **Cole J. J., Findlay S., Lovett G.** (a cura di), *Comparative analysis of ecosystems: patterns, mechanisms, and theories*, Springer-Verlag, New York, 161-195

Howarth R. W. (2003), Human acceleration of the nitrogen cycle: drivers, consequences, and steps toward solutions, *Water science and technology* 49 (5-6), 7-13

Howarth R. W., Billen G., Swaney D., Townsend A., Jaworski N., Lajtha K., Downing J. A., Elmgren R., Caraco N., Jordan T., Berendse F., Freney J., Kudeyarov V., Murdoch P., Zhao-liang Z. (1996), Regional nitrogen budgets and riverine N & P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean: natural and human influences, *Biogeochemistry* 35, 181-226

Humenik F. J., Rice J. M., Baird C. L., Koelsch R. (2004), Environmentally superior technologies for swine waste management, *Water science and technology* 49 (5-6), 15-22

Ikematsu M., Takaoka D., Iseki M., Tazikawa K. (2003), Nitrogen and phosphorus removal with electrolysis, Preprint of IWA specialty symposium on strong nitrogenous and agro wastewater, Seoul (Korea), vol. 2, 881-887

Jones R. W., Sloneker J. H., Inglett G. E. (1972), Recovery of animal feed from cattle manure, Proceedings 18th annual technical meeting Institute of environmental sciences, New York, 267

Karr P. R., Keinath T. M. (1978), Influence of particle size on sludge dewaterability, *Journal – Water Pollution Control Federation* 50, 1911-1930

Koelsch R., Shapiro C. (1998), Estimating manure nutrients from livestock and poultry, G97-1334A, University of Nebraska

Lam K. C., Ng S. L., Neller R. J. (1993), Fate of biological and chemical contaminants from on-site disposal of liquid piggery wastes: results from a soil column study, *Water science and technology* 27, 63-75

Lee D. H. K. (1970), Nitrates, nitrites, and methemoglobinemia, *Environmental research* 3, 484-511

Lee S. M., Jung J. Y., Chung Y. C. (2001), Novel method for enhancing permeate flux of submerged membrane system in two-phase anaerobic reactor, *Water research* 35 (2), 471-477

Lefcourt A. M., Meisinger J. J. (2001), Effect of adding alum or zeolite to dairy slurry on ammonia volatilization and chemical composition, *Journal of dairy science* 84, 1814-1821

L'Haridon J., Fernandez M., Ferrier V., Bellan J. (1993), Evaluation of the genotoxicity of N-nitrosoatrazine, N-nitrosodiethanolamine and their precursors in vivo using the newt micronucleus test, *Water research* 27 (5), 855-862

L'Herroux L., Le Roux S., Appriou P., Martinez J. (1997), Behaviour of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France), *Environmental pollution* 97, 119-130

Lowrison G. C. (1989), Fertilizer technology, John Wiley and Sons, Chichester

Martinez J. (1997), Solepur: a soil treatment process for pig slurry with subsequent denitrification of drainage water, *Journal of agricultural engineering research* 66, 51-62

Martinez J., Burton C. H., Sneath R. W., Farrent J. W. (1995), A study of the potential contribution of sedimentation to aerobic treatment processes for pig slurry, *Journal of agricultural engineering research* 61, 87-96

Masse L., Massé D. I., Beaudette V., Muir M. (2005), Size distribution and composition of particles in raw and anaerobically digested swine manure, *Transactions of the ASABE* 48 (5), 1943-1949

Masse L., Massé D. I., Pellerin Y. (2007), The use of membranes for the treatment of manure: a critical literature review, *Biosystems engineering* 98, 371-380

Masse L., Massé D. I., Pellerin Y. (2008), The effect of pH on the separation of manure nutrients with reverse osmosis membranes, *Journal of membrane science* 325, 914-919

Masse L., Massé D. I., Pellerin Y., Dubreuil J. (2010), Osmotic pressure and substrate resistance during the concentration of manure nutrients by reverse osmosis membranes, *Journal of membrane science* 348, 28-33

Mantovi P. (2010), La concentrazione dei nitrati e la richiesta di deroga, *Terra e vita* 4, 5-8

Mantovi P., Bonazzi G. (2009), Direttiva nitrati: verso la deroga ai 170 kg di azoto?, *Agricoltura* giugno 2009, 15-17

Marks A. L., Luthy R. G., Diweker U. M. (1994), Semi-continuous evaporation model for leachate treatment process evaluation, *Environmental progress* 13 (4), 278-289

- Maurer M., Muncke J., Larsen T. (2002)**, Technology for nitrogen recovery and reuse, in **Lens P., Hulshoff Pol L., Wilderer P., Asano T. (a cura di)**, Water and resource recovery in industry, IWA Publishing, Londra, 491-510
- McKeough P., Fagernäs L. (1999)**, Further evaporation and final treatment of process-water concentrates, *Water science and technology* 40 (11-12), 25-32
- Menear J. R., Smith L. W. (1973)**, Dairy cattle manure liquid: solid separation with a screw press, *Journal of animal science* 36, 788-791
- Meyer D., Ristow P. L., Lie M. (2007)**, Particle size and nutrient distribution in fresh dairy manure, *Applied engineering in agriculture* 23, 113-117
- Møller H. B., Lund I., Sommer S. G. (2000)**, Solid-liquid separation of livestock slurry: efficiency and cost, *Bioresource technology* 74, 223-229
- Møller H. B., Sommer S. G., Ahring B. K. (2002)**, Separation efficiency and particle size distribution in relation to manure type and storage conditions, *Bioresource technology* 85, 189-196
- Møller H. B., Jensen H. S., Tobiasen L., Hansen M. N. (2007a)**, Heavy metal and phosphorus content of fractions from manure treatment and incineration, *Environmental technology* 28, 1403-1418
- Møller H. B., Hansen J. D., Sørensen C. A. G. (2007b)**, Nutrient recovery by solid-liquid separation and methane productivity of solids, *Transactions of the ASABE* 50, 193-200
- Mondor M., Masse L., Ippersiel D., Lamarche F., Massé D. I. (2008)**, Use of electrodialysis and reverse osmosis for the recovery and concentration of ammonia from swine manure, *Bioresource technology* 99, 7363-7368
- Moscatelli G., Fabbri C. (2008)**, Strippaggio, tecnica efficiente per l'abbattimento dell'azoto, *L'informatore agrario* 18, 45-49
- Mulder A. (2003)**, The quest for sustainable nitrogen removal technologies, *Water science and technology* 48 (1), 67-75
- Mulder A., van der Graaf A. A., Robertson L. A., Kuenen J. G. (1995)**, Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor, *FEMS microbiology ecology* 16, 177-184

- Navarotto P., Porro M., Fabbri C. (2007)**, Abbattimento dell'azoto, tante tecniche tra cui scegliere, *L'informatore agrario* 1, 47-49
- Ndegwa P. M., Zhu J., Luo A. (2002)**, Effects of solids separation and time on the production of odorous compounds in stored pig slurry, *Biosystems engineering* 81, 127-133
- New Mexico Environment Department (2007)**, New Mexico wastewater systems operator certification study manual, Version 1.1, Santa Fe, 13-1 – 13-11
- Nikolova J. D., Islam M. A. (1998)**, Contribution of adsorbed layer resistance to the flux-decline in an ultrafiltration process, *Journal of membrane science* 146 (1), 105-111
- Nilsson B., Strand O. (1994)**, Evaporator condensate and caustic extraction liquid from a pulp factory treated with an anaerobic process, *Water science and technology* 29 (5-6), 399-407
- Oenema O., Bannink A., Sommer S. G., Velthof G. (2001)**, Gaseous nitrogen emission from livestock farming system, in **Follett R. F., Hatfield J. L.** (a cura di), Nitrogen in the environment: sources, problems and management, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 255-289
- O' Neil D., Phillips V. R. (1992)**, A review of the control of odour nuisance from livestock buildings: part 3, properties of the odorous substances which have been identified in livestock wastes or in the air around them, *Journal of agricultural engineering research* 53, 23-50
- Owen G., Bandi M., Howell J. A., Churchouse S. J. (1995)**, Economic assessment of membrane processes for water and waste water treatment, *Journal of membrane science* 102, 77-91
- Panvini A., Foppa Pedretti E., Toscano G., Corinaldesi F. (2009)**, Concentratore innovativo per il digestato di fermentazione anaerobica ConDIFA, *Quaderni della ricerca* n. 102, Regione Lombardia
- Piccinini S., Bonazzi G. (2005)**, Nuove strade per smaltire gli effluenti zootecnici, *L'informatore agrario* 7, 55-60
- Piccinini S., Fabbri C., Sassi D. (2007)**, Azoto nei liquami, i metodi per rimuoverlo, *Suinicoltura* 11 (Supplemento), 24-32

- Pieters J. G., Neukermans G. G. J., Colanbeen M. B. A. (1999)**, Farm-scale membrane filtration of sow slurry, *Journal of agricultural engineering research* 73, 403-409
- Pimentel D. (1997)**, Conservation of fertilizers and livestock manure: pollution prevention, National Pollution Prevention Center for Higher Education, University of Michigan
- Poach M. E., Hunt P. G., Sadler E. J., Matheny T. A., Johnson M. H., Stone K. C., Humenik F. J., Rice J. M. (2002)**, Ammonia volatilization from constructed wetlands that treat swine wastewater, *Transactions of the ASAE* 45 (3), 619-627
- Poele S. T., van der Graaf J. (2005)**, Enzymatic cleaning in ultrafiltration of wastewater treatment plant effluent, *Desalination* 179, 73-81
- Powell G. M., Black R. D. (1990)**, Water quality – Reverse osmosis, Cooperative Extension Service – Kansas State University, Manhattan, MF-884 Revised
- Powers W. J., Montoya R. E., Horn H. H., Nordstedt R. A., Bucklin R. A. (1995)**, Separation of manure solids from simulated flushed manures by screening or sedimentation, *Applied engineering in agriculture* 11, 431-436
- Provolo G., Riva E., Serù S. (2008)**, Gestione e riduzione dell'azoto di origine zootecnica – Soluzioni tecnologiche e impiantistiche, *Quaderni della ricerca* n. 93, Regione Lombardia
- Randall C. W. (2004)**, The environmental, economic and societal consequences of inadequate nitrogen pollution controls, *Water science and technology* 49 (5-6), 23-33
- Regione Piemonte (2007)**, Soluzioni impiantistiche e gestionali per il trattamento dei reflui zootecnici – Schede tecniche, [<http://www.regione.piemonte.it/acqua/zone/schede.htm>]
- Rotz C. A. (2004)**, Management to reduce nitrogen losses in animal production, *Journal of animal science* 82, E119-137
- Rouvet F., Fiaty K., Laurent P., Liou J. K. (1998)**, Modeling and simulation of membrane fouling in batch ultrafiltration on pilot plant, *Computers and chemical engineering* 22 (1), S901-S904
- Schäfer A. I., Andritsos N., Karabelas A. J., Hoek E. M. V., Schneider R., Nyström M. (2005)**, Fouling in nanofiltration, in **Schäfer A. I., Fane A. G., Waite T. D. (a cura di)**, *Nanofiltration: principles and applications*, Elsevier, Oxford

- Schechter L.-A., Deskin R., Essinfeld A., Bernard B., Friedman M., Grube E. (1995)**, Evaluation of the toxicological risk associated with the use of polyacrylamides in the recovery of nutrients from food processing waste (II), *International journal of toxicology* 14, 34-39
- Sicher L., Odorizzi G., Zorzi G., Pecile A. (2003)**, Possibili soluzioni per una gestione sostenibile di liquami e letame, *Terra trentina* 7, 26-33
- Smil V. (2002)**, Nitrogen and food production: proteins for human diets, *Ambio* 31, 126-131
- Sneath R. W., Shaw M., Williams A. G. (1988)**, Centrifugation for separating piggery slurry. 1. The performance of a decanting centrifuge, *Journal of agricultural engineering research* 39, 181-190
- Snoeyink V. L., Jenkins D. (1980)**, Water chemistry, John Wiley & Sons, New York
- Sørensen P. B., Christensen J. R., Bruus J. H. (1995)**, Effect of small scale solids migration in filter cakes during filtration of wastewater solids suspensions, *Water environment research* 67, 25-32
- Steinfeld H., Gerber P., Wassenaar T., Castel V., Rosales M., de Haan C. (2007)**, Livestock's long shadow – Environmental issues and options, FAO, Roma
- Suzuki K., Tanaka Y., Osada T., Waki M. (2002)**, Removal of phosphate, magnesium, and calcium from swine wastewater through crystallization enhanced by aeration, *Water research* 36, 2991-2998
- Svarovsky L. (1985)**, Solid-liquid separation processes and technology, in **Williams J. C., Allen T.** (a cura di), Handbook of powder technology, vol. 5, Bradford, 18-22
- Szögi A. A., Vanotti M. B., Hunt P. G. (2006)**, Dewatering of phosphorus extracted from liquid swine waste, *Bioresource technology* 97, 183-190
- Tang C. Y., Kwon Y.-N., Leckie J. O. (2007)**, Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes – A comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements, *Journal of membrane science* 287 (1), 146-156
- Tchobanoglous G., Burton F., Stensel H. D. (2002)**, Wastewater engineering: treatment and reuse, advanced wastewater treatment, 4th edition, Metcalf and Eddy Inc., New York, chapter 11

- Thörneby L., Persson K., Trägårdh G. (1999)**, Treatment of liquid effluents from dairy cattle and pigs using reverse osmosis, *Journal of agricultural engineering research* 73, 159-170
- Turner C., Burton C. H. (1997)**, The inactivation of viruses in pig slurries: a review, *Bioresource technology* 61, 9-20
- Vadas P. A. (2006)**, Distribution of phosphorus in manure slurry and its infiltration after application to soils, *Journal of environmental quality* 35, 542-547
- Van der Bruggen B., Mänttari M., Nyström M. (2008)**, Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review, *Separation and purification technology* 63, 251-263
- Van Dongen L. G. H. M., Jetten M. S. M., van Loosdrecht M. C. M. (2001)**, The combined Sharon/Anammox process, IWA Publishing, London
- Vesilind P. A. (1994)**, The role of water in sludge dewatering, *Water environment research* 66, 4-11
- Vitolo S., Petarca L., Bresci B. (1999)**, Treatment of olive oil industry wastes, *Bioresource technology* 67, 129-137
- Vitousek P. M., Aber J. D., Howarth R. W., Likens G. E., Matson P. A., Schindler D. W., Schlesinger W. H., Tilman D. G. (1997)**, Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences, *Ecological applications* 7 (3), 737-750
- Vu T. K. V., Tran M. T., Dang T. T. S. (2007)**, A survey of manure management on pig farms in Northern Vietnam, *Livestock science* 112, 288-297
- Ward M. H., deKok T. M., Levallois P., Brender J., Gulis G., Nolan B. T., Vander-Slice J. (2005)**, Workgroup report: drinking-water nitrate and health – recent findings and research needs, *Environmental health perspectives* 113 (11), 1607-1614
- Washington State Department of Health (2007)**, Nitrate in drinking water, DOH PUB. # 331-214 (Revised)
- Weyer P. J., Cerhan J. R., Kross B. C., Hallberg G. R., Kantamneni J., Breuer G., Jones M. P., Zheng W., Lynch C. F. (2001)**, Municipal drinking water nitrate level and cancer risk in older women: the Iowa women's health study, *Epidemiology* 12 (3), 327-338

- Wilsenach J. A., Maurer M., Larsen T. A., van Loosdrecht M. C. M. (2003)**, From waste treatment to integrated resource management, *Water science and technology* 48 (1), 1-9
- Wrigley T. J., Webb K. M., Venkitachalm H. (1992)**, A laboratory study of struvite precipitation after anaerobic-digestion of piggery wastes, *Bioresource technology* 41 (2), 117-121
- Wu Z. (2007)**, Phosphorus and nitrogen distribution of screw press separated dairy manure with recovery of bedding material, *Applied engineering in agriculture* 23, 757-762
- Xing C. H., Wen X. H., Qian Y., Sun D., Klose P. S., Zhang X. Q. (2003)**, Fouling and cleaning of microfiltration membrane in municipal wastewater reclamation, *Water science and technology* 47 (1), 263-270
- Yoshino M., Yao M., Tsuno H., Somiya I. (2003)**, Removal and recovery of phosphorus and ammonium as struvite from supernatant in anaerobic digestion, *Water science and technology* 48 (1), 171-178
- Zhang R. H., Westerman P. W. (1997)**, Solid-liquid separation of animal manure for odor control and nutrient management, *Applied engineering in agriculture* 13, 657-664
- Zhang R. H., Yang P., Pan Z., Wolf T. D., Turnbull J. H. (2004)**, Treatment of swine wastewater with biological conversion, filtration, and reverse osmosis: a laboratory study, *Transactions of the ASAE* 47 (1), 243-250
- Zhang J., Padmasiri S. I., Fitch M., Norddahl B., Raskin L., Morgenroth E. (2007)**, Influence of cleaning frequency and membrane history on fouling in an anaerobic membrane bioreactor, *Desalination* 207, 153-166
- Zhu J., Ndegwa P. M., Luo A. (2001)**, Effect of solid-liquid separation on BOD and VFA in swine manure, *Environmental technology* 22, 1237-1243
- Zitomer D. H., Bachman T. C., Vogel D. S. (2005)**, Thermophilic anaerobic digester with ultrafilter for solids stabilization, *Water science & technology* 52 (1-2), 525-530